

**PHOSPHOR, ARSENIC AND ANTIMONY COMPOUNDS BASED UPON DIARYL-
ANELLATED BICYCLO'2.2.N! PARENT SUBSTANCES AND CATALYSTS
CONTAINING SAME**

Patent number: WO0158589
Publication date: 2001-08-16
Inventor: AHLERS WOLFGANG [DE]; ROEPER MICHAEL [DE];
HOFMANN PETER [DE]; WARTH DANIEL C M [DE];
PACIELLO ROCCO [DE]
Applicant: BASF AG [DE]; AHLERS WOLFGANG [DE]; ROEPER
MICHAEL [DE]; HOFMANN PETER [DE]; WARTH
DANIEL C M [DE]; PACIELLO ROCCO [DE]
Classification:
- international: B01J31/18; C07C13/68; B01J31/22; B01J31/24;
C07C2/50; C07B37/12; C07C45/50; C07C253/10;
C07C51/14; C07C13/44; C07C13/64
- european: B01J31/18B; B01J31/18C; B01J31/24; C07C45/50;
C07C253/10; C07F9/46; C07F9/50A6; C07F9/6561;
C07F9/6571L6; C07F9/6574A6
Application number: WO2001EP01422 20010209
Priority number(s): DE20001005794 20000210; DE20001052462 20001023

Also published as:

CA2399431 (A1)
EP1257361 (B1)

Cited documents:

US5817848
DE19652350
WO9839345
WO9830569
GB1254063
more >>

Abstract of WO0158589

The present invention relates to phosphor, arsenic and antimony compounds based upon diaryl-anellated bicyclo'2.2.n! parent substances. The invention also relates to a method for producing the same and a catalyst which comprises at least one complex of a metal pertaining to the VIII. subgroup, whereby said complex has such a compound as the ligand. The invention further relates to the use of said catalysts for hydroformylation, hydrocyanation, carbonylation, hydrogenation, olefin oligomerisation, olefin polymerisation and metathesis.

Data supplied from the esp@cenet database - Worldwide

BEST AVAILABLE COPY

THIS PAGE BLANK (USPTO)

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
16. August 2001 (16.08.2001)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer

WO 01/58589 A1

(51) Internationale Patentklassifikation⁷: B01J 31/18,
31/22, 31/24, C07C 13/44, 13/64, 13/68, 2/50, C07B
37/12, C07C 45/50, 253/10, 51/14

(74) Anwälte: KINZEBACH, Werner usw.: Ludwigsplatz 4,
67059 Ludwigshafen (DE).

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP01/01422

(22) Internationales Anmeldedatum:
9. Februar 2001 (09.02.2001)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
100 05 794.2 10. Februar 2000 (10.02.2000) DE
100 52 462.1 23. Oktober 2000 (23.10.2000) DE

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme
von US): BASF AKTIENGESELLSCHAFT [DE/DE];
67056 Ludwigshafen (DE).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): AHLERS, Wolfgang
[DE/DE]; Brauereistrasse 3, 67549 Worms (DE). RÖPER,
Michael [DE/DE]; Pegauer Str. 10, 67157 Wachenheim
(DE). HOFMANN, Peter [DE/DE]; Mittlerer Rainweg
15, 69118 Heidelberg (DE). WARTH, Daniel, C., M.
[DE/DE]; Langgewann 87, 69121 Heidelberg (DE). PA-
CIELLO, Rocco [US/DE]; Seebacherstrasse 70, 67098
Bad Dürkheim (DE).

(81) Bestimmungsstaaten (national): AE, AG, AL, AM, AT,
AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CR, CU,
CZ, DE, DK, DM, DZ, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM,
HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK,
LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX,
MZ, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL,
TJ, TM, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZA, ZW.

(84) Bestimmungsstaaten (regional): ARIPO-Patent (GH,
GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZW),
eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ,
TM), europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK,
ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, TR),
OAPI-Patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GW, ML,
MR, NE, SN, TD, TG).

Veröffentlicht:

- mit internationalem Recherchenbericht
- vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche geltenden
Frist; Veröffentlichung wird wiederholt, falls Änderungen
eintreffen

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes, und der anderen
Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on
Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe
der PCT-Gazette verwiesen.

(54) Title: PHOSPHOR, ARSENIC AND ANTIMONY COMPOUNDS BASED UPON DIARYL-ANELLATED BICY-
CLO'2.2.n! PARENT SUBSTANCES AND CATALYSTS CONTAINING SAME

(54) Bezeichnung: VERBINDUNGEN DES PHOSPHORS, ARSENS UND DES ANTIMONS BASIEREND AUF DIARYLA-
NELLIERTEN BICYCLO'2.2.n!-GRUNDKÖRPERN UND DIESE ENTHALTENDE KATALYSATOREN

(57) Abstract: The present invention relates to phosphor, arsenic and antimony compounds based upon diaryl-anellated bicyclo'2.2.n! parent substances. The invention also relates to a method for producing the same and a catalyst which comprises at least one complex of a metal pertaining to the VIII. subgroup, whereby said complex has such a compound as the ligand. The invention further relates to the use of said catalysts for hydroformylation, hydrocyanation, carbonylation, hydrogenation, olefin oligomerisation, olefin polymerisation and metathesis.

(57) Zusammenfassung: Die vorliegende Erfindung betrifft Verbindungen des Phosphors, Arsens und des Antimons, basierend auf diarylanellierten Bicyclo '2.2.n!-Grundkörpern, ein Verfahren zu ihrer Herstellung und einen Katalysator, der wenigstens einen Komplex eines Metalls der VIII. Nebengruppe mit einer solchen Verbindung als Liganden umfasst. Die Erfindung betrifft weiterhin die Verwendung dieser Katalysatoren zur Hydroformylierung, Hydrocyanierung, Carbonylierung, Hydrierung, Olefinoligomerisierung und -polymerisierung sowie zur Metathese.

WO 01/58589 A1

VERBINDUNGEN DES PHOSPHORS, ARSENS UND DES ANTIMONS BASIEREND AUF
DIARYLANELLIERTEN BICYCLO'2.2.N!-GRUNDKÖRPERN UND DIESE ENTHALTENDE
KATALYSATOREN

Beschreibung

5

Die vorliegende Erfindung betrifft Verbindungen des Phosphors, Arsens und des Antimons, ein Verfahren zu ihrer Herstellung und einen Katalysator, der wenigstens einen Komplex eines Metalls der VIII. Nebengruppe mit einer solchen Verbindung als Liganden um-

10 fasst. Die Erfindung betrifft weiterhin die Verwendung dieser Katalysatoren zur Hydroformylierung, Hydrocyanierung, Carbonylierung, Hydrierung, Olefinoligomerisierung und -polymerisierung sowie zur Metathese.

15 Die Hydroformylierung oder Oxo-Synthese ist ein wichtiges großtechnisches Verfahren und dient der Herstellung von Aldehyden aus Olefinen, Kohlenmonoxid und Wasserstoff. Diese Aldehyde können gegebenenfalls im gleichen Arbeitsgang mit Wasserstoff zu den entsprechenden Oxo-Alkoholen hydriert werden. Die Reaktion selbst

20 ist stark exotherm und läuft im Allgemeinen unter erhöhtem Druck und bei erhöhten Temperaturen in Gegenwart von Katalysatoren ab. Als Katalysatoren werden Co-, Rh-, Ir-, Ru-, Pd- oder Pt-Verbindungen bzw. -komplexe eingesetzt, die zur Aktivitäts- und/oder Selektivitätsbeeinflussung mit N- oder P-haltigen Liganden modi-

25 fiziert sein können. Bei der Hydroformylierungsreaktion kommt es aufgrund der möglichen CO-Anlagerung an jedes der beiden C-Atome einer Doppelbindung zur Bildung von Gemischen isomerer Aldehyde. Zusätzlich kann es auch zu einer Doppelbindungsisomerisierung kommen. In diesen isomeren Gemischen ist der n-Aldehyd häufig ge-
30 gegenüber dem iso-Aldehyd begünstigt, wobei aufgrund der wesentlich größeren technischen Bedeutung der n-Aldehyde eine Optimierung der Hydroformylierungskatalysatoren zur Erzielung einer größeren n-Selektivität angestrebt wird.

35 Es ist bekannt, bei der Rhodium-Niederdruck-Hydroformylierung phosphorhaltige Liganden zur Stabilisierung und/oder Aktivierung des Katalysatormetalls einzusetzen. Geeignete phosphorhaltige Liganden sind z. B. Phosphine, Phosphinite, Phosponite, Phosphite, Phosphoramidite, Phosphole und Phosphabenzole. Die derzeit am
40 weitesten verbreiteten Liganden sind Triarylphosphine, wie z. B. Triphenylphosphin und sulfoniertes Triphenylphosphin, da diese

unter den Reaktionsbedingungen eine hinreichende Stabilität besitzen. Nachteilig an diesen Liganden ist jedoch, dass im Allgemeinen nur sehr hohe Ligandenüberschüsse zufriedenstellende Ausbeuten insbesondere an linearen Aldehyden liefern. Demgegenüber
5 erlauben Chelatphosphite bereits bei im Allgemeinen sehr geringen Ligandenüberschüssen hohe Ausbeuten an linearen Aldehyden. Nachteilig an diesen Liganden ist jedoch ihre geringe Stabilität, die sich verbunden mit ihren relativ hohen Beschaffungskosten negativ auf die Wirtschaftlichkeit des Hydroformylierungsprozesses aus-
10 wirkt.

In Beller et al., Journal of Molecular Catalysis A, 104 (1995), Seiten 17-85, werden rhodiumhaltige, phosphinmodifizierte Katalysatoren zur Hydroformylierung von niedrig siedenden Olefinen be-
15 schrieben.

Die DE-A-196 523 50 beschreibt Katalysatoren auf Basis von 4,5-Diphosphinoacridin-Liganden. Diese eignen sich zur Katalyse der Kohlenmonoxid-Konvertierung über das Wassergasgleichgewicht.
20 Weiterhin sollen sie sich zur Katalyse der Hydroformylierung, Carbonylierung, Carboxylierung, Hydrierung, Hydrocyanierung, Hydrosilylierung, Polymerisation, Isomerisierung, Kreuzkupplung und Metathese eignen. Letzteres wird in diesem Dokument nicht durch Ausführungsbeispiele belegt. Nachteilig an diesen Liganden ist
25 ihr aufwendiger mehrstufiger Syntheseweg sowie der für eine Rhodium-Chelatisierung ungünstige Bisswinkel.

Haenel et al. beschreiben in Tetrahedron Letters, Band 34, Nr. 13, Seiten 2107ff (1993), in Tetrahedron Letters, Band 36,
30 Nr. 1, Seiten 75ff (1995) und in Chem. Ber. 124, Seite 1705ff (1991) die Synthese von Bis-(diphenylphosphino)chelaten mit Anthracen-, Dibenzofuran-, Dibenzothiophen- und Xanthen-Grundkörpern. Ein Einsatz dieser Verbindungen in der Katalyse wird nicht beschrieben. Nachteilig an diesen Verbindungen ist ihr mehrstufiger
35 Syntheseweg sowie wiederum der für eine Rhodium-Chelatisierung ungünstige Bisswinkel.

Van Leeuwen et al. beschreiben in Organometallics 1995, 14, Seite 3081ff die Synthese von Chelatphosphinen mit Xanthen-Grundkörpern sowie deren Einsatz als Cokatalysatoren in der Rhodium-Niederdruck-Hydroformylierung von α -Olefinen. Nachteilig an diesen
40 Liganden ist die aufwendige Synthese des Xanthen-Grundkörpers sowie die Notwendigkeit zum Einsatz empfindlicher metallorganischer Verbindungen bei der Synthese. Hydroformylierungsverfahren unter
45 Einsatz von Katalysatoren auf Basis dieser Liganden sind daher wirtschaftlich benachteiligt.

Die katalytische Hydrocyanierung zur Herstellung von Nitrilen aus Olefinen besitzt ebenfalls große technische Bedeutung.

In "Applied Homogeneous Catalysis with Organometallic Compounds",
5 Band 1, VCH Weinheim, Seite 465ff wird allgemein die heterogen und homogen katalysierte Addition von Cyanwasserstoff an Olefine beschrieben. Dabei werden vor allem Katalysatoren auf Basis von Phosphin-, Phosphit- und Phosphonit-Komplexen des Nickels und Palladiums verwendet.

10

C. A. Tolman et al. beschreiben in Organometallics 1984, 3, Seite 33ff die katalytische Hydrocyanierung von Olefinen in Gegenwart von Nickel(0)-Phosphitkomplexen unter spezieller Berücksichtigung der Effekte von Lewis-Säuren auf die Cyanwasser-

15 stoffaddition.

In Advances in Catalysis, Band 33, 1985, Academic Press Inc., Seite 1ff wird übersichtsartig die homogen Nickel-katalysierte Hydrocyanierung von Olefinen beschrieben. Als Katalysatoren werden
20 den Nickel(0)-Komplexe mit Phosphin- und Phosphitliganden eingesetzt.

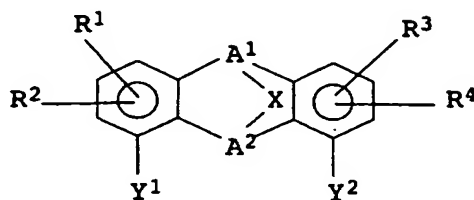
Keine der zuvor genannten Literaturstellen beschreibt Katalysatoren, wie Hydroformylierungskatalysatoren oder Hydrocyanierungskatalysatoren, auf Basis von phosphorhaltigen diarylanellierten Bi-
25 cyclo[2.2.n]-Grundkörpern.

Der vorliegenden Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, neue Verbindungen des Phosphors, Arsens und des Antimons sowie ein Verfahren zu ihrer Herstellung zur Verfügung zu stellen. Diese Verbindungen sollen sich vorzugsweise als Liganden für Übergangsmetallkomplexe von Metallen der VIII. Nebengruppe eignen, um somit neue Katalysatoren auf Basis dieser Metallkomplexe zur Verfügung zu stellen. Vorzugsweise sollen diese Liganden leicht herstellbar
30 sein und/oder ihre Komplexe unter den Reaktionsbedingungen der zu katalysierenden Reaktionen möglichst stabil sein. Vorzugsweise sollen sich die Katalysatoren zur Hydroformylierung, Hydrocyanierung oder Carbonylierung eignen und eine gute katalytische Aktivität aufweisen.

40

Überraschenderweise wurden nun Verbindungen des Phosphors, Arsens und des Antimons auf Basis von diarylanellierten Bi-
cyclo[2.2.n]-Grundkörpern gefunden, die sich als Liganden für Übergangsmetallkomplexe von Metallen der VIII. Nebengruppe eignen.
45 nen.

Gegenstand der vorliegenden Erfindung sind somit Verbindungen der allgemeinen Formel I



(I)

worin

A¹ und A² unabhängig voneinander für B, N, P oder CR⁵ stehen, wobei R⁵ für Wasserstoff, Alkyl, Cycloalkyl, Aryl oder Hetaryl steht,

X für O, S, NR^a oder eine zweiwertige verbrückende Gruppe steht, wobei R^a für Wasserstoff, Alkyl, Cycloalkyl oder Aryl steht,

Y¹ und Y² unabhängig voneinander für mindestens ein Phosphor-, Arsen- oder Antimonatom aufweisende Reste stehen, worin das Phosphor-, Arsen- oder Antimonatom direkt oder über ein Sauerstoffatom an den Phenylring in Formel I gebunden ist,

R¹, R², R³ und R⁴ unabhängig voneinander für Wasserstoff, Alkyl, Cycloalkyl, Aryl, Alkoxy, Halogen, NE¹E², Alkylen-NE¹E², Trifluormethyl, Nitro, Alkoxycarbonyl oder Cyano stehen, wobei E¹ und E² gleich oder verschieden sind und für Alkyl, Cycloalkyl oder Aryl stehen.

Im Rahmen der vorliegenden Erfindung umfasst der Ausdruck 'Alkyl' geradkettige und verzweigte Alkylgruppen. Vorzugsweise handelt es sich dabei um geradkettige oder verzweigte C₁-C₈-Alkyl-, bevorzugterweise C₁-C₆-Alkyl- und besonders bevorzugt C₁-C₄-Alkylgruppen. Beispiele für Alkylgruppen sind insbesondere Methyl, Ethyl, Propyl, Isopropyl, n-Butyl, 2-Butyl, sec.-Butyl, tert.-Butyl, n-Pentyl, 2-Pentyl, 2-Methylbutyl, 3-Methylbutyl, 1,2-Dimethylpropyl, 1,1-Dimethylpropyl, 2,2-Dimethylpropyl, 1-Ethylpropyl, n-Hexyl, 2-Hexyl, 2-Methylpentyl, 3-Methylpentyl, 4-Methylpentyl, 1,2-Dimethylbutyl, 1,3-Dimethylbutyl, 2,3-Dimethylbutyl, 1,1-Dimethylbutyl, 2,2-Dimethylbutyl, 3,3-Dimethylbutyl, 1,1,2-Trimethylpropyl, 1,2,2-Trimethylpropyl, 1-Ethylbutyl, 2-Ethylbutyl, 1-Ethyl-2-methylpropyl, n-Heptyl, 2-Heptyl, 3-Heptyl, 2-Ethylpentyl, 1-Propylbutyl, Octyl.

Bei der Cycloalkylgruppe handelt es sich vorzugsweise um eine C₅-C₇-Cycloalkylgruppe, wie Cyclopentyl, Cyclohexyl oder Cycloheptyl.

- 5 Wenn die Cycloalkylgruppe substituiert ist, weist sie vorzugsweise 1, 2, 3, 4 oder 5, insbesondere 1, 2 oder 3 Substituenten, ausgewählt unter Alkyl, Alkoxy oder Halogen auf.

- Aryl steht vorzugsweise für Phenyl, Toly, Xyl, Mesityl, Naphthyl, Anthracenyl, Phenanthrenyl, Naphthacenyl und insbesondere für Phenyl oder Naphthyl.
- 10

- Substituierte Arylreste weisen vorzugsweise 1, 2, 3, 4 oder 5, insbesondere 1, 2 oder 3 Substituenten, ausgewählt unter Alkyl, Alkoxy, Carboxyl, Carboxylat, Trifluormethyl, -SO₃H, Sulfonat, NE¹E², Alkylen-NE¹E², Nitro, Cyano oder Halogen auf. Ein bevorzugter substituiertes Arylrest ist auch Pentafluorphenyl.
- 15

- Hetaryl steht vorzugsweise für Pyrrolyl, Pyrazolyl, Imidazolyl, Indolyl, Carbazolyl, Pyridyl, Chinolinyl, Acridinyl, Pyridazinyl, Pyrimidinyl oder Pyrazinyl.
- 20

- Substituierte Hetarylreste weisen vorzugsweise 1, 2 oder 3 Substituenten, ausgewählt unter Alkyl, Alkoxy, -SO₃H, Sulfonat, NE¹E², Alkylen-NE¹E², Trifluormethyl oder Halogen auf.
- 25

Die obigen Ausführungen zu Alkyl-, Cycloalkyl- und Arylresten gelten entsprechend für Alkoxy-, Cycloalkyloxy- und Aryloxyreste.

- 30 Die Reste NE¹E² stehen vorzugsweise für N,N-Dimethyl, N,N-Diethyl, N,N-Dipropyl, N,N-Diisopropyl, N,N-Di-n-butyl, N,N-Di-t.-butyl, N,N-Dicyclohexyl oder N,N-Diphenyl.

- Halogen steht für Fluor, Chlor, Brom und Iod, bevorzugt für Fluor, Chlor und Brom.
- 35

- Carboxylat steht im Rahmen dieser Erfindung vorzugsweise für ein Derivat einer Carbonsäurefunktion, insbesondere für ein Metallcarboxylat, eine Carbonsäureesterfunktion oder eine Carbonsäureamidfunktion, besonders bevorzugt für eine Carbonsäureesterfunktion. Dazu zählen z.B. die Ester mit C₁-C₄-Alkanolen, wie Methanol, Ethanol, n-Propanol, Isopropanol, n-Butanol, sec.-Butanol und tert.-Butanol.
- 40

- 45 A¹ und A² sind vorzugsweise ausgewählt unter N und CR⁵. Wenn R⁵ für Alkyl, Cycloalkyl, Aryl oder Hetaryl steht, so können diese Reste wenigstens einen Substituenten aufweisen. Bevorzugte Sub-

stituenten der Reste R^5 sind polare (hydrophile) Gruppen. Bevorzugt sind die polaren Gruppen ausgewählt unter COOR^k , COO-M^+ , SO_3R^k , $\text{SO}_3\text{-M}^+$, NE^3E^4 , $\text{NE}^3\text{E}^4\text{E}^5\text{-X}^-$, OR^f , SR^f , $(\text{CHR}^1\text{CH}_2\text{O})_x\text{R}^k$ oder $(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{N}(\text{E}^3))_x\text{R}^k$, worin R^k , E^3 , E^4 und E^5 jeweils gleiche oder verschiedene Reste, ausgewählt unter Wasserstoff, Alkyl, Cycloalkyl oder Aryl bedeuten; R^1 für Wasserstoff, Methyl oder Ethyl steht; M^+ für ein Kation, wie Li^+ , Na^+ , K^+ , NH_4^+ , steht; X^- für ein Anion, wie Cl^- und Br^- steht, und x für eine ganze Zahl von 1 bis 120 steht.

10

Wenn R^5 für einen, gegebenenfalls über eine Spacergruppe gebundenen, polymeren Träger steht, so ist der Träger vorzugsweise ausgewählt unter Styrolhomo- und -copolymeren, insbesondere Styrol-Divinylbenzol-Copolymeren (Merrifield-Harzen), Polyamiden, amino-

15 methylierten Polystyrolharzen etc. Geeignete Spacer umfassen Alkylenketten, die gegebenenfalls durch ein oder mehrere nicht benachbarte Heteroatome, wie O, S, NR^x , worin R^x für Wasserstoff, Alkyl, Cycloalkyl oder Aryl steht, unterbrochen sein können. Weiterhin können die Alkylenketten auch funktionelle Gruppen, wie

20 Ester- und/oder Aminogruppen aufweisen.

Nach einer bevorzugten Ausführung steht R^5 für Wasserstoff oder, gegebenenfalls substituiertes, $\text{C}_1\text{-C}_8\text{-Alkyl}$.

25 Y^1 und Y^2 stehen vorzugsweise für ein Phosphoratom aufweisende Reste und insbesondere für einen Rest der Formeln PR^6R^7 , $\text{P}(\text{OR}^6)\text{R}^7$, $\text{P}(\text{OR}^6)(\text{OR}^7)$, OPR^6R^7 , $\text{OP}(\text{OR}^6)\text{R}^7$ oder $\text{OP}(\text{OR}^6)(\text{OR}^7)$, worin

R^6 und R^7 unabhängig voneinander für Alkyl, Cycloalkyl, Aryl oder

30 Hetaryl stehen, welche gegebenenfalls einen, zwei oder drei Substituenten ausgewählt unter Alkyl, Cycloalkyl, Aryl, Alkoxy, Cycloalkyloxy, Aryloxy, Halogen, Trifluormethyl, Nitro, Cyano, Carboxyl, Carboxylat, Acyl, $-\text{SO}_3\text{H}$, Sulfonat, NE^1E^2 und Alkylen- NE^1E^2 tragen, wobei E^1 und E^2 gleich oder verschieden

35 sind und ausgewählt sind unter Alkyl, Cycloalkyl und Aryl, oder

R^6 und R^7 zusammen mit dem Phosphoratom und, falls vorhanden, dem/den Sauerstoffatom(en), an die sie gebunden sind, für einen 5- bis 8-gliedrigen Heterocyclus stehen, der gegebenen-

40 falls zusätzlich ein-, zwei- oder dreifach mit Cycloalkyl, Aryl und/oder Hetaryl anelliert ist, wobei die anellierten Gruppen unabhängig voneinander je einen, zwei, drei oder vier Substituenten, ausgewählt unter Alkyl, Alkoxy, Halogen, Nitro, Cyano, Carboxyl, Carboxylat, $-\text{SO}_3\text{H}$, Sulfonat, NE^1E^2 und

45 Alkylen- NE^1E^2 tragen können und wobei der Heterocyclus gegeben-

nenfalls zusätzlich ein oder zwei Heteroatom(e), die ausgewählt sind unter N, O und S, aufweisen kann.

Vorzugsweise steht die verbrückende Gruppe X für eine zweiwertige
5 verbrückende Gruppe mit 1 bis 15 Atomen in der Kette zwischen den flankierenden Bindungen.

Bevorzugt steht X für eine C₁- bis C₁₀-Alkylenbrücke, die eine, zwei, drei oder vier Doppelbindungen und/oder einen, zwei, drei
10 oder vier Substituenten, die ausgewählt sind unter Alkyl, Alkoxy, Halogen, Nitro, Cyano, Carboxyl, Carboxylat, Cycloalkyl und Aryl, aufweisen kann, wobei der Arylsubstituent zusätzlich einen, zwei oder drei Substituenten, die ausgewählt sind unter Alkyl, Alkoxy, Halogen, Trifluormethyl, -SO₃H, Sulfonat, NE¹E², Alkylen-NE¹E²,
15 Nitro, Alkoxycarbonyl oder Cyano, tragen kann, und/oder die Alkylenbrücke X durch ein, zwei oder drei nicht benachbarte, gegebenenfalls substituierte Heteroatome unterbrochen sein kann, und/oder die Alkylenbrücke X ein-, zwei- oder dreifach mit Aryl und/oder Hetaryl anelliert sein kann, wobei die anellierten Aryl- und
20 Hetarylgruppen je einen, zwei oder drei Substituenten, die ausgewählt sind unter Alkyl, Cycloalkyl, Aryl, Alkoxy, Cycloalkoxy, Aryloxy, Acyl, Halogen, Trifluormethyl, -SO₃H, Sulfonat, Nitro, Cyano, Carboxyl, Alkoxycarbonyl, NE¹E² oder Alkylen-NE¹E² tragen können, wobei E¹ und E² gleich oder verschieden sein können und
25 für Alkyl, Cycloalkyl oder Aryl stehen.

Der Rest X steht vorzugsweise für eine C₁- bis C₈-Alkylenbrücke, die, in Abhängigkeit von der Kohlenstoffatomanzahl, 1-, 2- oder 3fach mit Aryl anelliert ist und/oder die 1, 2, 3 oder 4 Substi-
30 tuenten, die ausgewählt sind unter Alkyl, Cycloalkyl und gegebenenfalls substituiertem Aryl, aufweisen kann und/oder die zusätzlich durch 1, 2 oder 3 gegebenenfalls substituierte Heteroatome unterbrochen sein kann.

35 Bei den anellierten Arylen der Reste X handelt es sich bevorzugt um Benzol oder Naphthalin, insbesondere um Benzol. Anellierte Benzolringe sind vorzugsweise unsubstituiert oder weisen 1, 2 oder 3, insbesondere 1 oder 2 Substituenten auf, die ausgewählt sind unter Alkyl, Alkoxy, Halogen, SO₃H, Sulfonat, NE¹E², Alkylen-
40 NE¹E², Trifluormethyl, Nitro, Carboxyl, Alkoxycarbonyl und Cyano. Anellierte Naphthaline sind vorzugsweise unsubstituiert oder weisen im nicht anellierten Ring und/oder im anellierten Ring jeweils 1, 2 oder 3, insbesondere 1 oder 2 der zuvor bei den anellierten Benzolringen genannten Substituenten auf. Dieser steht
45 dann bevorzugt für Alkyl oder Alkoxycarbonyl. Bei den Substituenten der anellierten Aryle steht Alkyl vorzugsweise für C₁- bis C₄-Alkyl und insbesondere für Methyl, Isopropyl und tert.-Butyl. Al-

koxo steht dabei vorzugsweise für C₁- bis C₄-Alkoxy und insbesondere für Methoxy. Alkoxycarbonyl steht vorzugsweise für C₁- bis C₄-Alkoxycarbonyl. Halogen steht dabei insbesondere für Fluor und Chlor.

5

Wenn die Alkylenbrücke des Restes X durch 1, 2 oder 3, gegebenenfalls substituierte Heteroatome unterbrochen ist, so sind diese bevorzugt ausgewählt unter O, S oder NR¹⁷, wobei R¹⁷ für Alkyl, Cycloalkyl oder Aryl steht.

10

Wenn die Alkylenbrücke des Restes X substituiert ist, so weist sie 1, 2, 3 oder 4 Substituenten auf, der/die vorzugsweise ausgewählt ist/sind unter Alkyl, Cycloalkyl und Aryl, wobei der Aryl-substituent zusätzlich 1, 2 oder 3 Substituenten, die ausgewählt

15 sind unter Alkyl, Alkoxy, Halogen, -SO₃H, Sulfonat, NE¹E², Alkylen-NE¹E², Trifluormethyl, Nitro, Alkoxycarbonyl und Cyano, tragen kann. Vorzugsweise sind die Substituenten der Alkylenbrücke X ausgewählt unter Methyl, Ethyl, n-Propyl, Isopropyl, n-Butyl, sec.-Butyl, tert.-Butyl, Phenyl, p-(C₁- bis C₄-Alkyl)phenyl, bevorzugt p-Methylphenyl, p-(C₁- bis C₄-Alkoxy)phenyl, bevorzugt p-Methoxyphenyl, p-Halogenphenyl, bevorzugt p-Chlorphenyl und p-Trifluormethylphenyl.

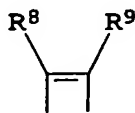
Nach einer bevorzugten Ausführungsform steht X für eine
25 nichtanellierte C₁- bis C₃-Alkylenbrücke, wobei C₂- und C₃-Alkylenbrücken gegebenenfalls eine Doppelbindung aufweisen können. Insbesondere weisen diese Reste X 1, 2, 3 oder 4 Substituenten auf, die ausgewählt sind unter Methyl, Ethyl, n-Propyl, iso-Propyl, n-Butyl, sec.-Butyl, tert.-Butyl, Halogen oder Alkyloxycarbonyl.
30

Nach einer weiteren bevorzugten Ausführungsform ist X ausgewählt unter Resten der Formeln II.1 bis II.10

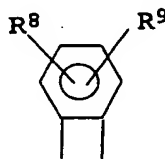
35



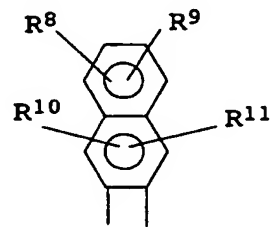
(II.1)



(II.2)



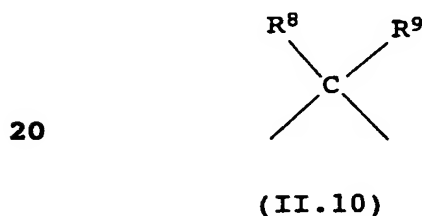
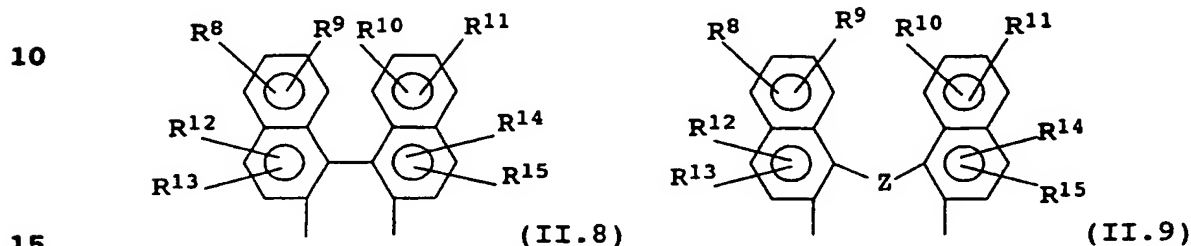
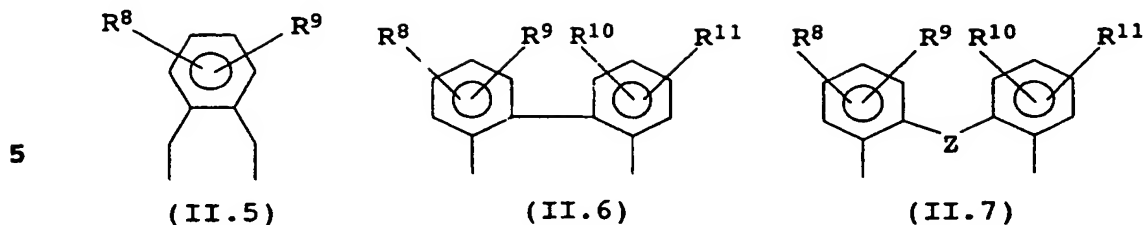
(II.3)



(II.4)

40

45



worin

25 Z für O, S oder NR¹⁶ steht, wobei
R¹⁶ für Alkyl, Cycloalkyl oder Aryl steht,

oder Z für eine C₁- bis C₃-Alkylenbrücke steht, die eine Doppelbindung und/oder einen Alkyl-, Cycloalkyl- oder Arylsubstituenten aufweisen kann, wobei der Arylsubstituent einen, zwei oder drei der für Aryl genannten Substituenten, tragen kann,

30
35 oder Z für eine C₂- bis C₃-Alkylenbrücke steht, die durch O, S oder NR¹⁶ unterbrochen ist,

R⁸, R^{8'}, R⁹, R^{9'}, R¹⁰, R¹¹, R¹², R¹³, R¹⁴ und R¹⁵ unabhängig voneinander für Wasserstoff, Alkyl, Cycloalkyl, Aryl, Alkoxy, Halogen, SO₃H, Sulfonat, NE¹E², Alkylen-NE¹E², Trifluormethyl, Nitro, Alkoxy-carbonyl, Carboxyl oder Cyano stehen.

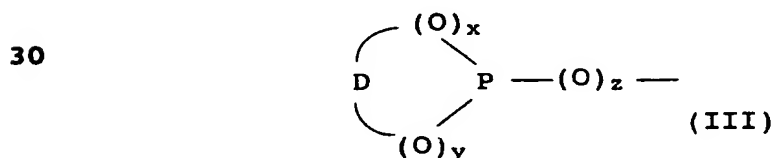
Vorzugsweise steht X für einen Rest der Formeln II.1 oder II.2, worin R⁸ und R⁹ unabhängig voneinander für Wasserstoff oder C₁-C₄-Alkoxy-carbonyl, insbesondere COOEt, stehen. Besonders bevorzugt stehen R⁸ und R⁹ beide für Wasserstoff.

Vorzugsweise steht X für einen Rest der Formel II.3, worin R⁸ und R⁹ unabhängig voneinander für Wasserstoff oder C₁-C₄-Alkyl stehen.

Bevorzugt ist in der Formel I einer der Reste Y¹ oder Y² oder sind
 5 beide Reste Y¹ und Y² ausgewählt unter solchen Resten der Formeln PR⁶R⁷, P(OR⁶)R⁷, P(OR⁶)(OR⁷), OPR⁶R⁷, OP(OR⁶)R⁷ und OP(OR⁶)(OR⁷),
 worin R⁶ und R⁷ ausgewählt sind unter C₁-C₆-Alkyl, insbesondere Ethyl, n-Propyl, Isopropyl und tert.-Butyl, C₅-C₇-Cycloalkyl, ins-
 besondere Cyclohexyl, Aryl, insbesondere Phenyl und Hetaryl, ins-
 10 besondere Pyrrolyl, Pyrazolyl, Imidazolyl, Indolyl und Carbazolyl.

Bevorzugt ist in der Formel I einer der Reste Y¹ oder Y² oder sind
 beide Reste Y¹ und Y² ausgewählt unter solchen Resten der Formeln
 15 PR⁶R⁷, P(OR⁶)R⁷, P(OR⁶)(OR⁷), OPR⁶R⁷, OP(OR⁶)R⁷ und OP(OR⁶)(OR⁷),
 worin R⁶ und R⁷ zusammen mit dem Phosphoratom und, falls vorhanden, dem/den Sauerstoffatom(en), an die sie gebunden sind, für
 einen 5- bis 8-gliedrigen Heterocyclus stehen, der gegebenenfalls
 zusätzlich ein-, zwei- oder dreifach mit Cycloalkyl, Aryl und/
 20 oder Hetaryl anelliert ist, wobei die anellierten Gruppen unabhängig voneinander je einen, zwei, drei oder vier Substituenten,
 ausgewählt unter Alkyl, Alkoxy, Halogen, Nitro, Cyano, Carboxyl, SO₃H, Sulfonat, NE¹E², Alkylen-NE¹E² und Carboxylat, tragen können.

25 Bevorzugt sind die Reste Y¹ und Y² ausgewählt unter Phosphin-, Phosphinit-, Phosphonit- und/oder Phosphitresten der allgemeinen Formel III



worin

35 x, y und z unabhängig voneinander für 0 oder 1 stehen und

D zusammen mit dem Phosphoratom und, falls x und/oder y für 1
 stehen, dem/den Sauerstoffatom(en), an die es gebunden ist,
 40 für einen 5- bis 8-gliedrigen Heterocyclus steht, der gegebenenfalls zusätzlich ein-, zwei- oder dreifach mit Cycloalkyl, Aryl und/oder Hetaryl anelliert ist, wobei die anellierten Gruppen unabhängig voneinander je einen, zwei, drei oder vier Substituenten, ausgewählt unter Alkyl, Alkoxy, Halogen, SO₃H,
 45 Sulfonat, NE¹E², Alkylen-NE¹E², Nitro, Cyano, Carboxyl und Carboxylat, tragen können.

Der Rest D steht vorzugsweise für eine C₂- bis C₇-Alkylenbrücke, die 1-, 2- oder 3-fach mit Aryl anelliert ist und die zusätzlich einen Substituenten, der ausgewählt ist unter Alkyl, Cycloalkyl und gegebenenfalls substituiertem Aryl, aufweisen kann und/oder
5 die zusätzlich durch ein gegebenenfalls substituiertes Heteroatom unterbrochen sein kann.

Bei den anellierten Arylen der Reste D handelt es sich bevorzugt um Benzol oder Naphthalin. Anellierte Benzolringe sind vorzugs-
10 weise unsubstituiert oder weisen 1, 2 oder 3, insbesondere 1 oder 2 Substituenten auf, die ausgewählt sind unter Alkyl, Alkoxy, Halogen, SO₃H, Sulfonat, NE¹E², Alkylen-NE¹E², Trifluormethyl, Nitro, Carboxyl, Alkoxycarbonyl und Cyano. Anellierte Naphthaline sind vorzugsweise unsubstituiert oder weisen im nicht anellierten
15 Ring und/oder im anellierten Ring jeweils 1, 2 oder 3, insbesondere 1 oder 2 der zuvor bei den anellierten Benzolringen genannten Substituenten auf. Anellierte Naphthaline, die im anellierten Ring substituiert sind, weisen vorzugsweise einen Substituenten in ortho-Position zur Phosphonitgruppe auf. Dieser steht dann be-
20 vorzugt für Alkyl oder Alkoxycarbonyl. Bei den Substituenten der anellierten Aryle steht Alkyl vorzugsweise für C₁- bis C₄-Alkyl und insbesondere für Methyl, Isopropyl und tert.-Butyl. Alkoxy steht dabei vorzugsweise für C₁- bis C₄-Alkoxy und insbesondere für Methoxy. Alkoxycarbonyl steht vorzugsweise für C₁- bis C₄-Al-
25 koxycarbonyl. Halogen steht dabei insbesondere für Fluor und Chlor.

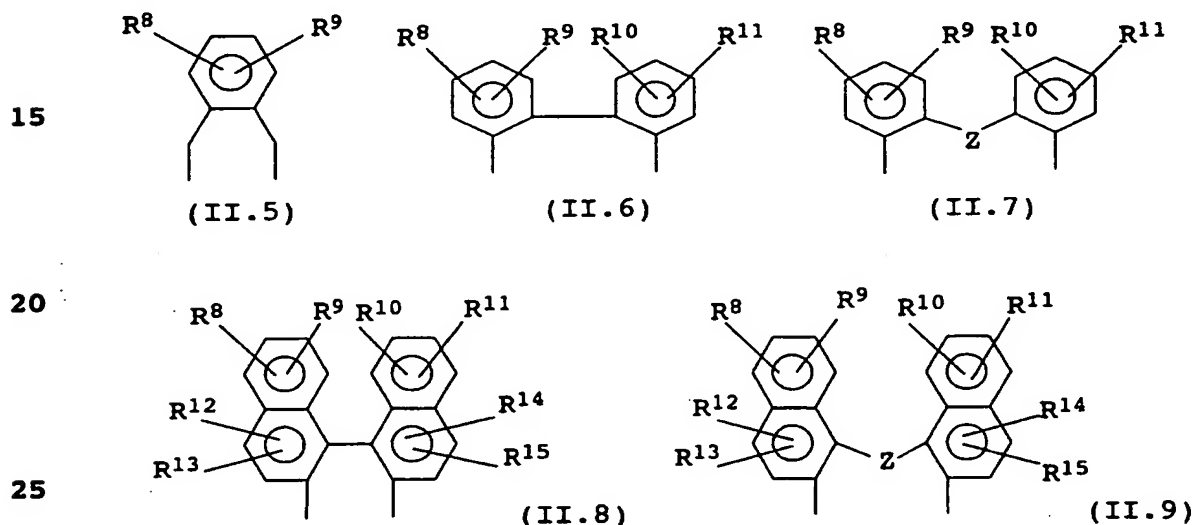
Wenn die C₂- bis C₇-Alkylenbrücke des Restes D durch 1, 2 oder 3, gegebenenfalls substituierte Heteroatome unterbrochen ist, so
30 sind diese ausgewählt unter O, S oder NR¹⁸, wobei R¹⁸ für Alkyl, Cycloalkyl oder Aryl steht. Vorzugsweise ist die C₂- bis C₇-Alkylenbrücke des Restes D durch ein gegebenenfalls substituiertes Heteroatom unterbrochen.

35 Wenn die C₂- bis C₇-Alkylenbrücke des Restes D substituiert ist, so weist sie 1, 2 oder 3, insbesondere 1 Substituenten auf, der/die ausgewählt ist/sind unter Alkyl, Cycloalkyl und Aryl, wobei der Arylsubstituent 1, 2 oder 3 der für Aryl genannten Substituenten tragen kann. Vorzugsweise weist die Alkylenbrücke D einen
40 Substituenten auf, der ausgewählt ist unter Methyl, Ethyl, Isopropyl, Phenyl, p-(C₁- bis C₄-Alkyl)phenyl, bevorzugt p-Methylphenyl, p-(C₁- bis C₄-Alkoxy)phenyl, bevorzugt p-Methoxyphenyl, p-Halogenphenyl, bevorzugt p-Chlorphenyl und p-Trifluormethylphenyl.

45 Vorzugsweise steht der Rest D für eine C₄- bis C₇-Alkylenbrücke, die wie zuvor beschrieben anelliert und/oder substituiert und/oder durch gegebenenfalls substituierte Heteroatome unterbrochen

ist. Insbesondere steht der Rest D für eine C₄- bis C₅-Alkylenbrücke, die ein- oder zweifach mit Phenyl und/oder Naphthyl aneliert ist, wobei die Phenyl- oder Naphthylgruppen 1, 2 oder 3, insbesondere 1 oder 2 der zuvor genannten Substituenten tragen 5 können.

Vorzugsweise steht der Rest D (d. h. R⁶ und R⁷ gemeinsam) zusammen mit dem Phosphoratom und, falls vorhanden, dem/den Sauerstoffatom(en), an die er gebunden ist, für einen 5- bis 8-gliedrigen 10 Heterocyclus, wobei D (R⁶ und R⁷ gemeinsam) für einen Rest steht, der ausgewählt ist unter den Resten der Formeln II.5 bis II.9,



worin

30 Z für O, S oder NR¹⁶ steht, wobei R¹⁶ für Alkyl, Cycloalkyl oder Aryl steht,

oder Z für eine C₁- bis C₃-Alkylenbrücke steht, die eine Doppelbindung und/oder einen Alkyl-, Cycloalkyl- oder Arylsubstituenten aufweisen kann, wobei der Arylsubstituent einen, 35 zwei oder drei der für Aryl genannten Substituenten tragen kann,

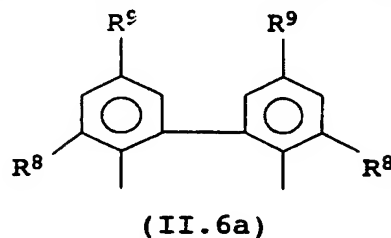
oder Z für eine C₂- bis C₃-Alkylenbrücke steht, die durch O, S oder NR¹⁶ unterbrochen ist,

40 R⁸, R⁹, R¹⁰, R¹¹, R¹², R¹³, R¹⁴ und R¹⁵ unabhängig voneinander für Wasserstoff, Alkyl, Cycloalkyl, Aryl, Alkoxy, Halogen, SO₃H, Sulfonat, NE¹E², Alkylen-NE¹E², Trifluormethyl, Nitro, Alkoxy-carbonyl, Carboxyl oder Cyano stehen.

45

Vorzugsweise steht D für einen Rest der Formel II.5, worin R⁸ und R⁹ für Wasserstoff stehen.

Vorzugsweise steht D für einen Rest der Formel II.6a

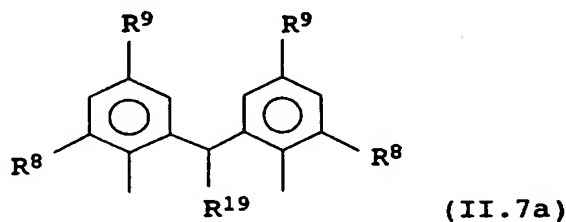


worin

R⁸ für Wasserstoff, C₁- bis C₄-Alkyl, SO₃H, Sulfonat, NE¹E², Alkyl-NE¹E², vorzugsweise Wasserstoff oder C₁- bis C₄-Alkyl, insbesondere Methyl, Isopropyl oder tert.-Butyl, steht,

R⁹ für Wasserstoff, C₁- bis C₄-Alkyl, bevorzugt Methyl, Isopropyl oder tert.-Butyl, C₁- bis C₄-Alkoxy, bevorzugt Methoxy, Fluor, Chlor oder Trifluormethyl, steht. R⁹ kann auch für SO₃H, Sulfonat, NE¹E² oder Alkyl-NE¹E² stehen.

Vorzugsweise steht D für einen Rest der Formel II.7a



worin

R⁸ und R⁹ die zuvor bei der Formel II.6a angegebenen Bedeutungen besitzen,

R¹⁹ für Wasserstoff, C₁- bis C₄-Alkyl, bevorzugt Methyl oder Ethyl, Phenyl, p-(C₁- bis C₄-Alkoxy)phenyl, bevorzugt p-Methoxyphenyl, p-Fluorphenyl, p-Chlorphenyl oder p-(Trifluormethyl)phenyl steht.

Vorzugsweise steht D für einen Rest der Formel II.8, worin R⁸, R⁹, R¹⁰, R¹¹, R¹², R¹³, R¹⁴ und R¹⁵ für Wasserstoff stehen.

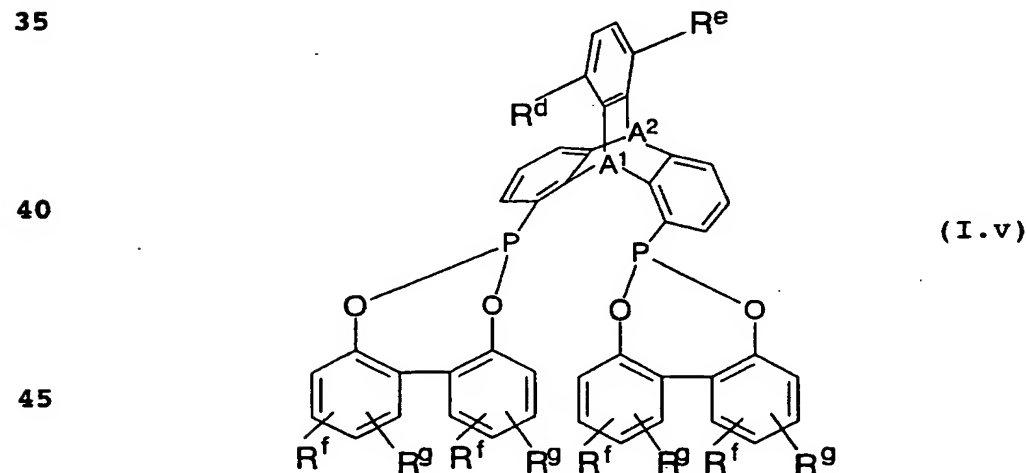
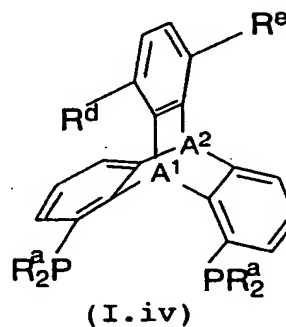
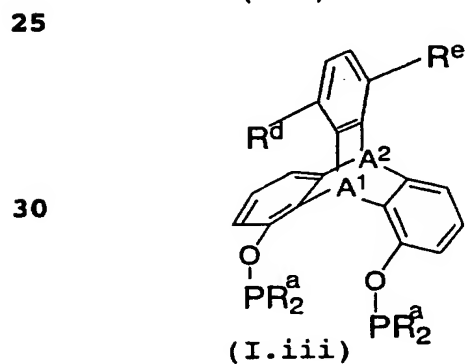
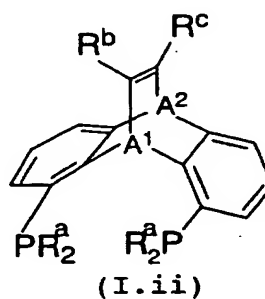
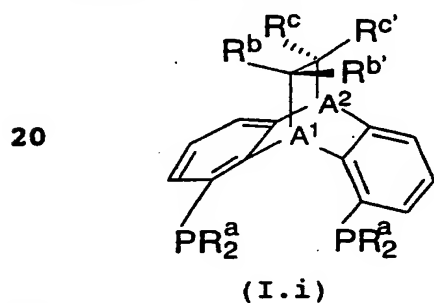
Vorzugsweise steht D für einen Rest der Formel II.8, worin R⁸, R⁹, R¹⁰, R¹¹, R¹³ und R¹⁵ für Wasserstoff stehen und die Reste R¹² und R¹⁴ unabhängig voneinander für Alkoxycarbonyl, bevorzugt Methoxy-, Ethoxy-, n-Propyloxy- oder Isopropylloxycarbonyl, stehen. Insbe-

sondere stehen die Reste R^{12} und R^{14} in ortho-Position zum Phosphoratom bzw. Sauerstoffatom.

Vorzugsweise steht D für einen Rest der Formel II.9, worin R^8 , R^9 , R^{10} , R^{11} , R^{12} , R^{13} , R^{14} und R^{15} für Wasserstoff stehen und Z für CR^{19} steht, wobei R^{19} die zuvor angegebenen Bedeutungen besitzt.

Vorzugsweise steht D für einen Rest der Formel II.9, worin R^8 , R^9 , R^{10} , R^{11} , R^{13} und R^{15} für Wasserstoff stehen, Z für CR^{19} steht und die Reste R^{12} und R^{14} unabhängig voneinander für Alkoxy-carbonyl, bevorzugt Methoxy-, Ethoxy-, n-Propyloxy- oder Isopropyloxy-carbonyl, stehen. Insbesondere stehen die Reste R^{12} und R^{14} in ortho-Position zum Phosphoratom bzw. Sauerstoffatom.

15 Insbesondere ist die phosphorhaltige Verbindung ausgewählt unter Verbindungen der Formeln I.i bis I.v

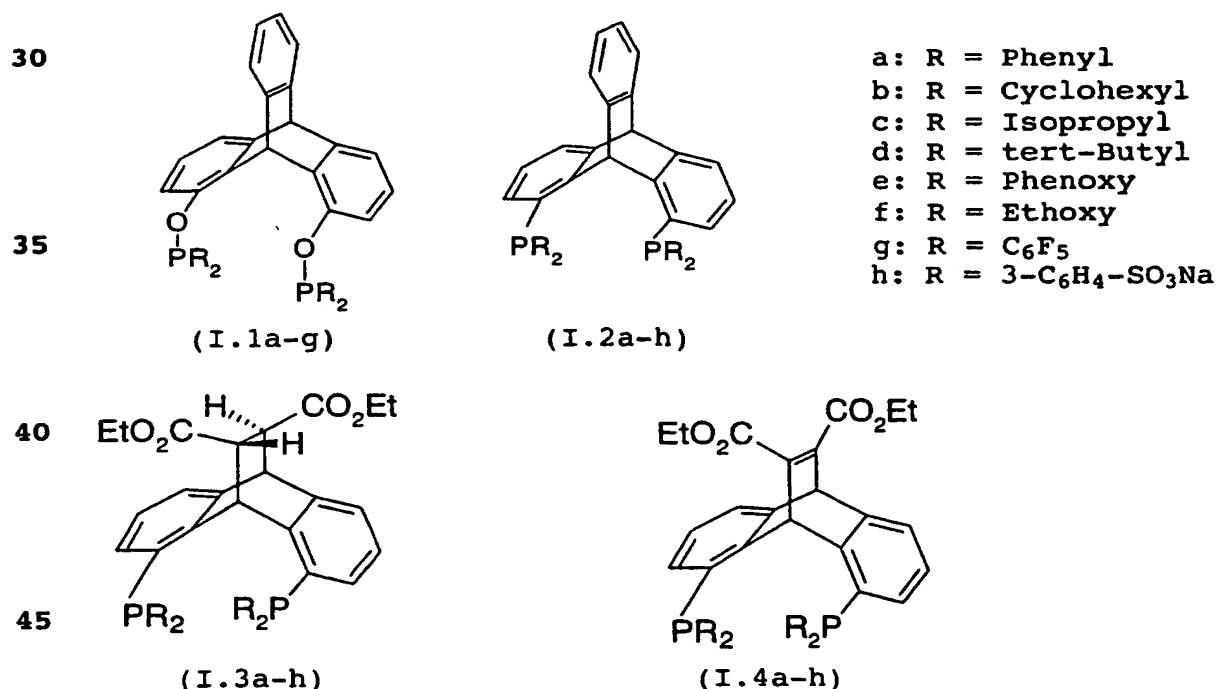


worin

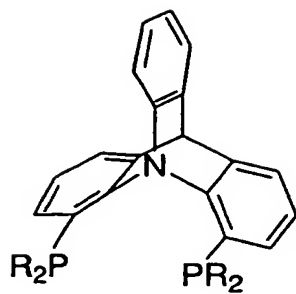
- R^a ausgewählt ist unter C_1 - C_6 -Alkyl, C_1 - C_6 -Alkoxy, C_5 - C_7 -Cycloalkoxy, Phenyl, Phenoxy und Pentafluorphenyl, wobei die Phenyl- und Phenoxyreste gegebenenfalls einen Substituenten, ausgewählt unter Carboxyl, Carboxylat, $-SO_3H$ und Sulfonat aufweisen können,
- R^b , $R^{b'}$, R^c und $R^{c'}$ unabhängig voneinander ausgewählt sind unter Wasserstoff, C_1 - C_6 -Alkyl, C_1 - C_6 -Alkoxy, C_1 - C_6 -Alkoxycarbonyl und Aryl,
- R^d und R^e unabhängig voneinander ausgewählt sind unter Wasserstoff und C_1 - C_6 -Alkyl,
- R^f und R^g unabhängig voneinander ausgewählt sind unter Wasserstoff, C_1 - C_6 -Alkyl und C_1 - C_6 -Alkoxy, und
- A^1 und A^2 unabhängig voneinander für N oder CR^5 stehen, wobei R^5 für Wasserstoff oder C_1 - C_8 -Alkyl steht.

Die Reste R^b , $R^{b'}$, R^c und $R^{c'}$ sind vorzugsweise ausgewählt unter Wasserstoff, Methyl, Ethyl, n-Propyl, Isopropyl, n-Butyl, tert.-Butyl, Methoxy, Ethoxy, n-Propoxy, Isopropoxy, n-Butoxy, tert.-Butoxy, Methoxycarbonyl, Ethoxycarbonyl und Phenyl.

Im Folgenden sind Beispiele für erfindungsgemäß bevorzugte phosphorhaltige Verbindungen angegeben.

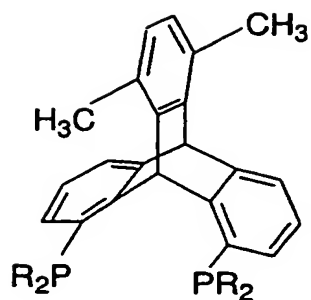


5



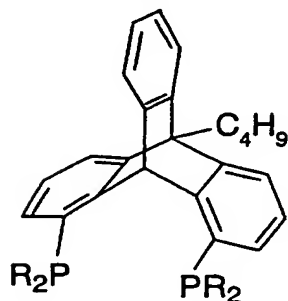
(I.5a-h)

10



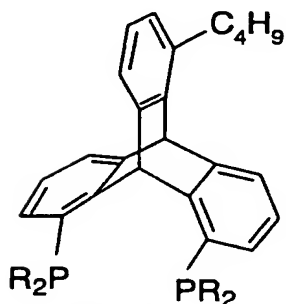
(I.6a-h)

15



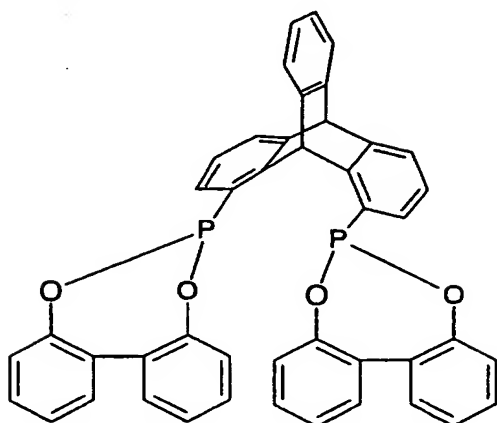
(I.7a-h)

20



(I.8a-h)

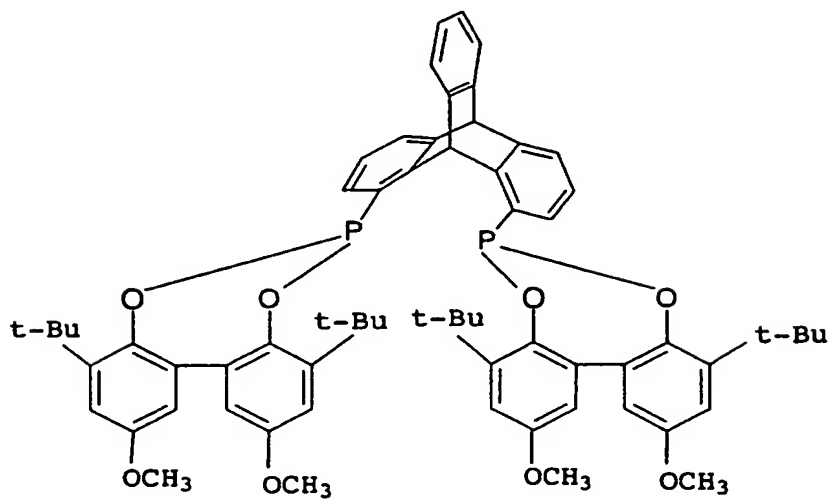
25



(I.9)

30

35

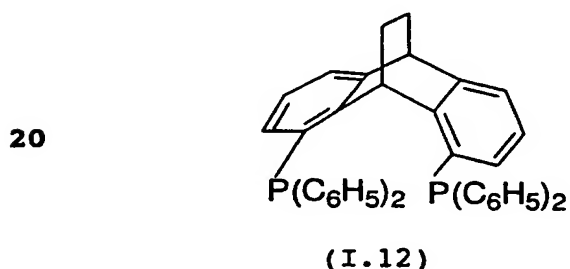
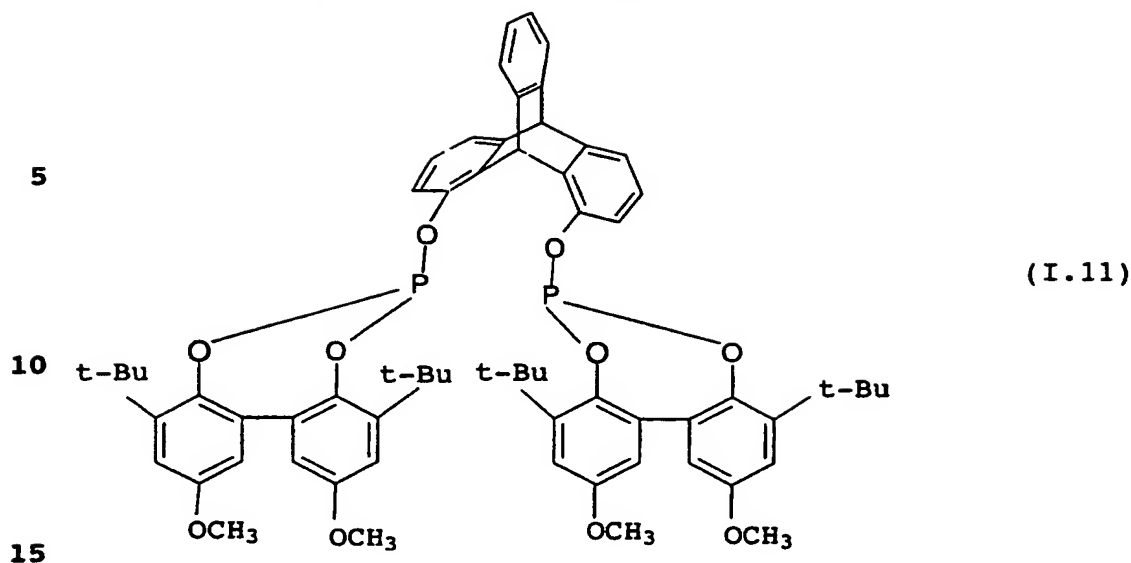


(I.10)

40

45

17



25

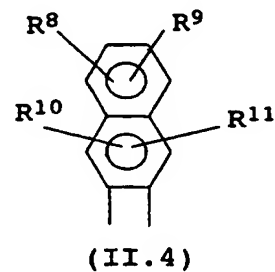
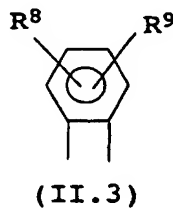
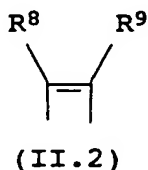
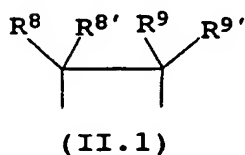
Die Herstellung der erfindungsgemäßen Verbindungen erfolgt in der Regel durch [4+2]-Cycloadditionsreaktionen, im Falle der Verbindungen I mit Bicyclo[2.2.2]-Grundkörpern vorzugsweise durch [4+2]-Cycloaddition (Diels-Alder-Reaktion), von entsprechend substituierten Anthracenen, Acridinen oder von heteroanalogen Verbindungen als Dien-Komponente mit zur Ausbildung der verbrückenden Gruppen X befähigten Dienophilen.

30

Ein weiterer Gegenstand der Erfindung ist daher ein Verfahren zur Herstellung von Verbindungen der allgemeinen Formel I, wobei X für einen Rest der Formeln II.1, II.2, II.3 oder II.4

35

40



45

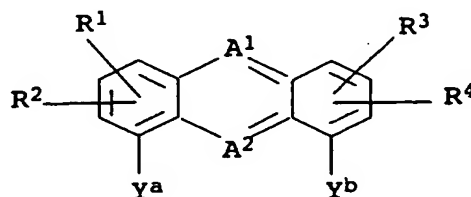
steht, worin

R^8 , $R^{8'}$, R^9 , $R^{9'}$, R^{10} und R^{11} unabhängig voneinander für Wasserstoff, Alkyl, Cycloalkyl, Aryl, Alkoxy, Halogen, SO_3H , Sulfonat, NE^1E^2 , Alkylen- NE^1E^2 , Trifluormethyl, Nitro, Alkoxy-carbonyl, Carboxyl oder Cyano stehen,

5

durch Umsetzung einer Verbindung der allgemeinen Formel I.1

10



(I.1)

worin

15

A^1 und A^2 unabhängig voneinander für B, N, P oder CR^5 stehen, wobei R^5 für Wasserstoff, Alkyl, Cycloalkyl, Aryl, Hetaryl oder einen, gegebenenfalls über eine Spacergruppe gebundenen, polymeren Träger steht,

20

Y^a und Y^b unabhängig voneinander für Reste Y^1 oder Y^2 , wie zuvor definiert, stehen, oder Y^a und Y^b unabhängig voneinander für Halogen, OH, $OC(O)CF_3$ oder SO_3Me mit Me = Wasserstoff, Li, Na oder K, stehen, wobei Y^a und/oder Y^b auch für Wasserstoff stehen kann, wenn jeweils einer der Reste R^2 und/oder R^4 eine Alkoxygruppe bedeutet, die sich in der ortho-Position von Y^a und/oder Y^b befindet,

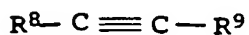
25

R^1 , R^2 , R^3 und R^4 unabhängig voneinander für Wasserstoff, Alkyl, Cycloalkyl, Aryl, Alkoxy, Halogen, Trifluormethyl, Nitro, Alkoxy-carbonyl oder Cyano stehen,

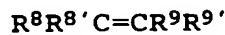
mit einer Verbindung, ausgewählt unter Verbindungen der Formeln II.a, II.b, II.c oder II.d

35

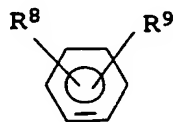
40



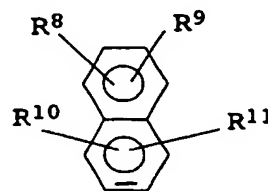
(II.a)



(II.b)



(II.c)



(II.d)

oder einer zur Ausbildung einer Verbindung der Formeln II.c oder II.d geeigneten Vorstufe, in einer [4+2]-Cycloaddition (Diels-Alder-Reaktion) und

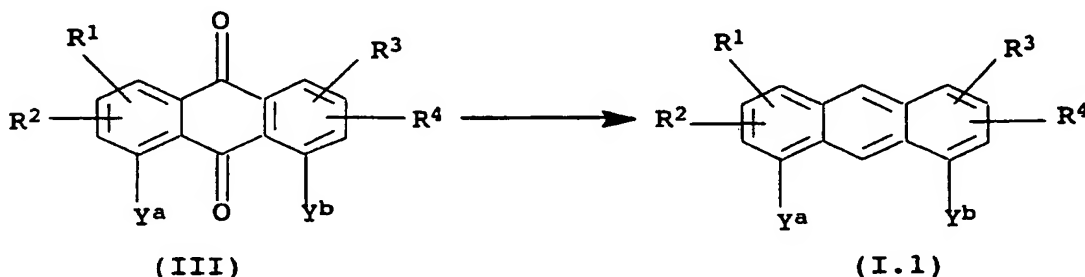
45

gegebenenfalls Funktionalisierung von Resten Y^a und/oder Y^b zu Resten Y^1 und/oder Y^2 .

Zur Herstellung der erfindungsgemäß eingesetzten Verbindungen der Formel I.1, worin R^1 , R^2 , R^3 und R^4 die zuvor angegebenen Bedeutungen besitzen, kann man z. B. ein 1,8-Dihalogen-substituiertes Anthrachinon der Formel III, worin Y^a und Y^b eine der vorgenannten Bedeutungen haben und beispielsweise für Halogen, insbesondere Chlor oder Brom, stehen, gemäß folgendem Schema 1

10

15

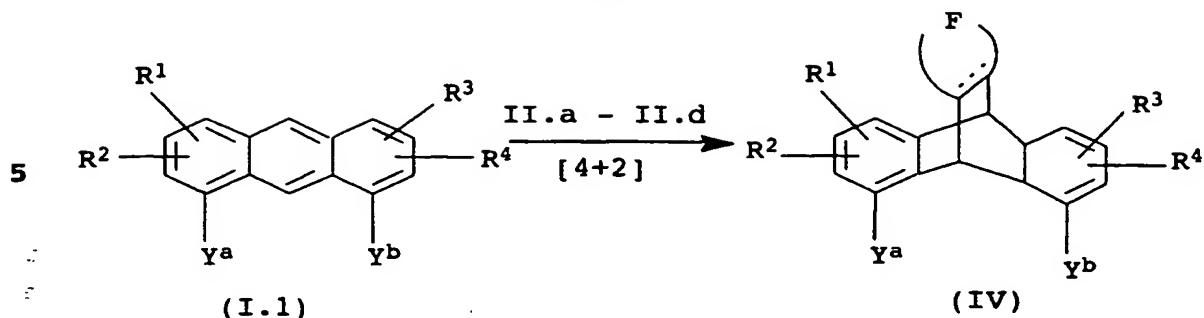


zu einer Verbindung der Formel I.1 reduzieren. Derartige Reduktionen gelingen beispielsweise mit Zink und Ammoniak und anschließender Umsetzung mit HCl/Isopropanol, wie dies z. B. in J. Org. Chem. 1980, 45, 1807-1817; J. Org. Chem. 1973, 38, 1167-1173; Bull. Chem. Soc. Jpn. 1971, 44, 1649-1652 und J. Am. Chem. Soc. 1969, 34, 3089-3092 beschrieben ist. Die Umwandlung von Verbindung III in Verbindung I.1 gelingt beispielsweise auch durch Umsetzung von III mit Natriumborhydrid und Wasser (siehe T.R. Criswell et al., J. Org. Chem. 39 (1974), 770-774) oder durch Umsetzung mit Aluminiumalkoholaten cyclischer Alkohole z.B. Cyclohexanol in Gegenwart dieser Alkohole (siehe M.W. Haenel et al., Chem. Ber. 124, 1991, 333, sowie Fieser, Williamson, Organic Experiments, 3rd ed., 1975, S. 416ff. Ein geeignetes Verfahren zur Herstellung von 1,8-Dichloranthracen findet sich in H. House, J. Org. Chem. 1986, 51, 921-929. Auf die Offenbarung dieser Schriften wird hiermit in vollem Umfang Bezug genommen.

35

Beispiele für geeignete Verbindungen der Formel III sind z. B. Verbindungen der Formel III mit R^1 , R^2 , R^3 und R^4 = Wasserstoff, in denen Y^a und Y^b ausgewählt sind unter Fluor, Chlor, Brom, Iod SO_3H , SO_3K , SO_3Na , OH, Alkoxy, wie Methoxy oder Ethoxy. Wenn zwei Reste R^2 und R^4 oder R^1 und R^3 eine Alkoxygruppe bedeuten, die jeweils in ortho-Position zu Y^a bzw. Y^b stehen, kann Y^a und Y^b in III auch Wasserstoff bedeuten.

Zum Aufbau des Bicyclo[2.2.2]-Grundgerüsts kann man die Verbindung der Formel I.1, wie zuvor beschrieben, mit einem geeigneten Dienophil, vorzugsweise ausgewählt unter Verbindungen der Formeln II.a, II.b, II.c und II.d, gemäß folgendem Schema 2 umsetzen.



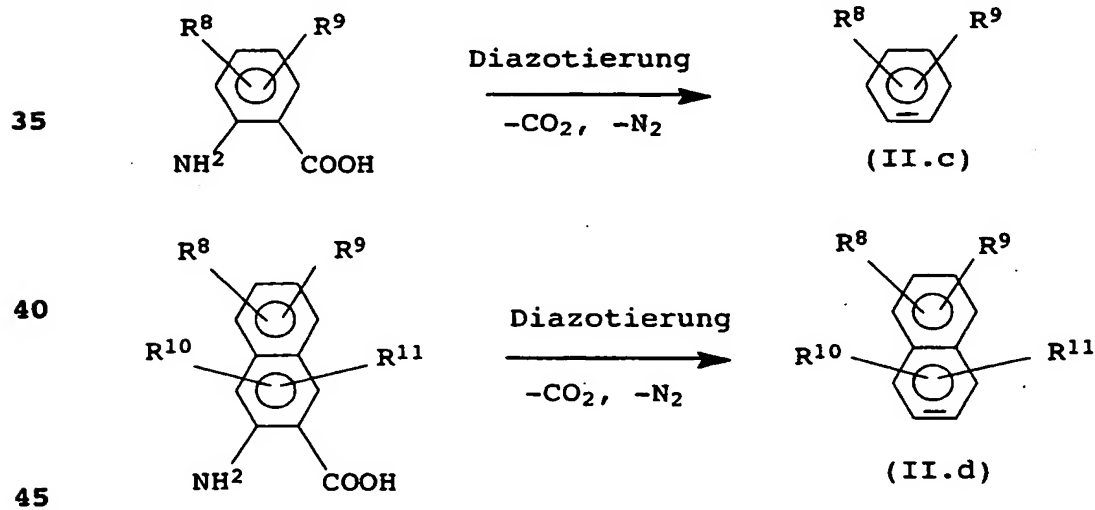
10 In der Formel IV steht F für einen von einer Verbindung II.a bis II.d nach Entfernen einer Etheno- bzw. Ethinogruppe abgeleiteten Rest. Wird zur Diels-Alder-Reaktion ein Acetylanderivat II.a eingesetzt, so resultieren Verbindungen IV, die eine Ethenobrücke aufweisen (dargestellt durch die gestrichelte Doppelbindung).

15

Geeignete Verbindungen der Formel II.a sind z. B. Acetylendicarbonsäure und deren Halbester und Diester mit C₁- bis C₈-Monoalkoholen.

20 Geeignete Verbindungen der Formel II.b sind z. B. Maleinsäure, Fumarsäure sowie deren Halbester und Diester mit C₁- bis C₈-Monoalkoholen.

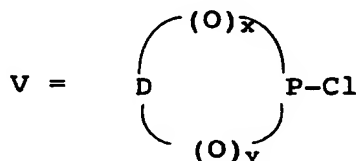
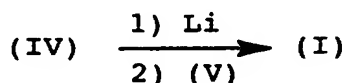
Die Dehydroaromaten II.c und II.d werden vorzugsweise aus geeigneten Vorstufen in situ hergestellt und zur [4.2]-Cycloaddition eingesetzt. Geeignete Ausgangsstufen und Verfahren sind z. B. in Carey, Sundberg, Advanced Organic Chemistry, 2. Auflage, Teil B, S. 402ff, Plenum Press, New York (1983) beschrieben, worauf hier Bezug genommen wird. Vorzugsweise erfolgt die Herstellung der Dehydroaromaten II.c und II.d durch Diazotierung der entsprechenden ortho-Aminocarbonsäuren gemäß folgendem Schema 3.



Zur Diazotierung werden vorzugsweise Alkylnitrite, wie n-Butylnitrit, eingesetzt.

Ein geeignetes Verfahren zur Herstellung von 1,8-disubstituierten Ethanoanthracenen, wie z. B. 1,8-Dichlorethanoanthracen, ist in JACS 94 (1972), S. 3080-3088 beschrieben, worauf hier Bezug genommen wird.

Die Funktionalisierung der Reste Y^a und Y^b zu den Resten Y^1 und Y^2 kann in Analogie zu bekannten Verfahren erfolgen. Beispielsweise kann man Verbindungen der Formel IV, worin Y^a und Y^b für Halogen, vorzugsweise Chlor, stehen, zunächst lithiieren und das dabei gebildete Zwischenprodukt mit einer Verbindung, die am Phosphoratom ein Halogenatom, vorzugsweise ein Chloratom trägt, beispielsweise eine Verbindung der Formel $Cl-P(R^6)_2$, $Cl-P(R_6)(R_7)$ oder $Cl-P(R^7)_2$, umsetzen. Die Herstellung der erfindungsgemäß besonders bevorzugten Verbindungen I, worin R für einen Rest der Formel III mit $z = 0$ steht, erfolgt beispielsweise durch Umsetzung von IV mit Verbindungen der Formel V gemäß folgendem Schema 4,



wobei x , y und D die zuvor für die Verbindungen der Formel III angegebenen Bedeutungen besitzen.

Anstelle von Verbindungen der Formel IV mit $Y^a = Y^b = \text{Halogen}$ können auch solche Verbindungen IV mit $Y^a = Y^b = \text{Wasserstoff}$ lithiiert werden, in denen in der Orthoposition von Y^a und Y^b sich jeweils eine Alkoxygruppe oder Alkoxycarbonylgruppe befindet. Derartige Reaktionen sind unter dem Begriff "ortho-Lithiierung" in der Literatur beschrieben (siehe z.B. D. W. Slocum, J. Org. Chem., 1976, 41, 3652-3654; J. M. Mallan, R. L. Bebb, Chem. Rev., 1969, 693ff; V. Snieckus, Chem. Rev., 1980, 6, 879-933). Die dabei erhaltenen Organolithiumverbindungen können dann mit den Phosphorhalogenverbindungen in der oben angegebenen Weise zu den Zielverbindungen I umgesetzt werden.

In analoger Weise gelingt die Herstellung der Arsen- und der Antimonverbindungen I.

Verbindungen der Formel IV mit $Y^a = Y^b = OH$ können durch sukzessive Umsetzung mit Trifluormethansulfonsäureanhydrid in Gegenwart einer Stickstoffbase wie Triethylamin und nachfolgend mit einem Phosphid der Formel $MeP(R^6)_2$, worin Me für Li, Na oder K steht, in
5 Verbindungen der Formel I mit $Y^a = Y^b = P(R^6)_2$ umgewandelt werden. Dabei ist R^6 unter solchen vorgenannten Resten ausgewählt, die gegenüber Basen inert sind. $MeP(R^6)_2$ steht dann beispielsweise für $KP(C_6H_5)_2$. Diese Reaktion kann analog der von J. V. Allen et al. in Tetrahedron 50, 1994, S. 799-808 beschriebenen Umsetzung
10 durchgeführt werden.

Verbindungen IV mit $Y^a = Y^b = SO_3K$ oder $= SO_3Na$ können durch Umsetzung mit einem Phosphid der Formel $MeP(R^6)_2$, worin R^6 unter solchen vorgenannten Resten ausgewählt ist, die gegenüber Basen
15 inert sind, und Me für Li, Na oder K steht, beispielsweise mit $KP(C_6H_5)_2$ in die Verbindungen der Formel I mit $Y^a = Y^b = P(R^6)_2$, umgewandelt werden. Diese Reaktion kann analog den von M. W. Haenel, Chem. Ber. 124, 1991, S.333 oder von H. Zorn, Chem. Ber. 98, 1965, S. 2431 beschriebenen Umsetzungen durchgeführt werden.

20 Verbindungen der Formel IV mit $Y^a = Y^b = F$ können analog der von Haenel in Synlett, 1988, 301-302 beschriebenen Reaktion in die entsprechenden Diarylphosphine überführt werden.

25 Ein weiterer Gegenstand der Erfindung ist ein Katalysator, umfassend wenigstens einen Komplex eines Metalls der VIII. Nebengruppe mit mindestens einem P-, As- oder Sb-haltigen Liganden, der ausgewählt ist unter Verbindungen der allgemeinen Formel I, wie zuvor beschrieben.

30 Vorzugsweise ist das Metall der VIII. Nebengruppe ausgewählt unter Cobalt, Ruthenium, Iridium, Rhodium, Nickel, Palladium und Platin.

35 Die erfindungsgemäßen Katalysatoren können einen oder mehrere der phosphorhaltigen Verbindungen der Formel I aufweisen. Zusätzlich zu den zuvor beschriebenen Liganden der allgemeinen Formel I können sie noch wenigstens einen weiteren Liganden, ausgewählt unter Halogeniden, Aminen, Carboxylaten, Acetylacetonat, Aryl- oder Al-
40 kylsulfonaten, Hydrid, CO, Olefinen, Dienen, Cycloolefinen, Nitrilen, N-haltigen Heterocyclen, Aromaten und Heteroaromaten, Ethern, PF_3 , Phospholen, Phosphabenzolen sowie ein-, zwei- und mehrzähligen Phosphin-, Phosphinit-, Phosphonit-, Phosphoramidit und Phosphitliganden aufweisen.

45

Der vorliegenden Erfindung liegt auch die Aufgabe zugrunde, ein verbessertes Verfahren zur Hydroformylierung von Verbindungen, die wenigstens eine ethylenisch ungesättigte Doppelbindung enthalten, zur Verfügung zu stellen. Dabei soll bei der Hydroformylierung von α -Olefinen vorzugsweise ein möglichst hoher Anteil an α -Aldehyden, bzw. -Alkoholen erzielt werden. Insbesondere soll das Verfahren zur Hydroformylierung interner linearer Olefine bei hoher Regioselektivität zugunsten terminaler Produktaldehyde geeignet sein.

10

Ein weiterer Gegenstand der Erfindung ist ein Verfahren zur Hydroformylierung von Verbindungen, die wenigstens eine ethylenisch ungesättigte Doppelbindung enthalten, durch Umsetzung mit Kohlenmonoxid und Wasserstoff in Gegenwart wenigstens eines Hydroformylierungskatalysatoren, der ausgewählt ist unter den zuvor beschriebenen erfindungsgemäßen Katalysatoren.

Im Allgemeinen werden unter Hydroformylierungsbedingungen aus den jeweils eingesetzten Katalysatoren oder Katalysatorvorstufen katalytisch aktive Spezies der allgemeinen Formel $H_xM_y(CO)_zL_q$ gebildet, worin M für ein Metall der VIII. Nebengruppe, L für eine erfindungsgemäße phosphorhaltige Verbindung und q, x, y, z für ganze Zahlen, abhängig von der Wertigkeit und Art des Metalls sowie der Bindigkeit des Liganden L, stehen. Vorzugsweise stehen z und q unabhängig voneinander mindestens für einen Wert von 1, wie z. B. 1, 2 oder 3. Die Summe aus z und q steht bevorzugt für einen Wert von 2 bis 5. Dabei können die Komplexe gewünschtenfalls zusätzlich noch mindestens einen der zuvor beschriebenen weiteren Liganden aufweisen.

30

Bei dem Metall M handelt es sich vorzugsweise um Cobalt, Ruthenium, Rhodium, Nickel, Palladium, Platin, Osmium oder Iridium und insbesondere um Cobalt, Ruthenium, Iridium, Rhodium, Nickel, Palladium und Platin.

35

Nach einer bevorzugten Ausführungsform werden die Hydroformylierungskatalysatoren in situ, in dem für die Hydroformylierungsreaktion eingesetzten Reaktor, hergestellt. Gewünschtenfalls können die erfindungsgemäßen Katalysatoren jedoch auch separat hergestellt und nach üblichen Verfahren isoliert werden. Zur in situ-Herstellung der erfindungsgemäßen Katalysatoren kann man z. B. wenigstens eine phosphorhaltige Verbindung der allgemeinen Formel I, eine Verbindung oder einen Komplex eines Metalls der VIII. Nebengruppe, gegebenenfalls wenigstens einen weiteren zusätzlichen Liganden und gegebenenfalls ein Aktivierungsmittel in einem iner-

45

ten Lösungsmittel unter den Hydroformylierungsbedingungen umsetzen.

Geeignete Rhodiumverbindungen oder -komplexe sind z. B. Rhodium(II)- und Rhodium(III)-salze, wie Rhodium(III)-chlorid, Rhodium(III)-nitrat, Rhodium(III)-sulfat, Kalium-Rhodiumsulfat, Rhodium(II)- bzw. Rhodium(III)-carboxylat, Rhodium(II)- und Rhodium(III)-acetat, Rhodium(III)-oxid, Salze der Rhodium(III)-säure, Trisammoniumhexachlororhodat(III) etc. Weiterhin eignen sich Rhodiumkomplexe, wie Rhodiumbiscarbonylacetylacetonat, Acetylacetonatobisethylenrhodium(I) etc. Vorzugsweise werden Rhodiumbiscarbonylacetylacetonat oder Rhodiumacetat eingesetzt.

Ebenfalls geeignet sind Rutheniumsalze oder -verbindungen. Geeignete Rutheniumsalze sind beispielsweise Ruthenium(III)chlorid, Ruthenium(IV)-, Ruthenium(VI)- oder Ruthenium(VIII)oxid, Alkalisalze der Rutheniumsauerstoffsäuren wie K_2RuO_4 oder $KRuO_4$ oder Komplexverbindungen, wie z. B. $RuHCl(CO)(PPh_3)_3$. Auch können die Metallcarbonyle des Rutheniums wie Trisrutheniumdodecacarbonyl oder Hexarutheniumoctadecacarbonyl, oder Mischformen, in denen CO teilweise durch Liganden der Formel PR_3 ersetzt sind, wie $Ru(CO)_3(PPh_3)_2$, im erfindungsgemäßen Verfahren verwendet werden.

Geeignete Cobaltverbindungen sind beispielsweise Cobalt(II)chlorid, Cobalt(II)sulfat, Cobalt(II)carbonat, Cobalt(II)nitrat, deren Amin- oder Hydratkomplexe, Cobaltcarboxylate, wie Cobaltacetat, Cobaltethylhexanoat, Cobaltnaphthanoat, sowie der Cobalt-Caprolactamat-Komplex. Auch hier können die Carbonylkomplexe des Cobalts wie Dicobaltoctacarbonyl, Tetracobaltdodecacarbonyl und Hexacobalthexadecacarbonyl eingesetzt werden.

Die genannten und weitere geeignete Verbindungen des Cobalts, Rhodiums, Rutheniums und Iridiums sind im Prinzip bekannt und in der Literatur hinreichend beschrieben oder sie können vom Fachmann analog zu den bereits bekannten Verbindungen hergestellt werden.

Geeignete Aktivierungsmittel sind z. B. Brönsted-Säuren, Lewis-Säuren, wie z. B. BF_3 , $AlCl_3$, $ZnCl_2$, und Lewis-Basen.

40

Als Lösungsmittel werden vorzugsweise die Aldehyde eingesetzt, die bei der Hydroformylierung der jeweiligen Olefine entstehen, sowie deren höher siedende Folgereaktionsprodukte, z. B. die Produkte der Aldolkondensation. Ebenfalls geeignete Lösungsmittel sind Aromaten, wie Toluol und Xylole, Kohlenwasserstoffe oder Gemische von Kohlenwasserstoffen, auch zum Verdünnen der oben genannten Aldehyde und der Folgeprodukte der Aldehyde. Weitere Lö-

sungsmittel sind Ester aliphatischer Carbonsäuren mit Alkanolen, beispielsweise Essigester oder Texanol™, Ether wie tert.-Butylmethylether und Tetrahydrofuran. Bei ausreichend hydrophilisierten Liganden können auch Alkohole, wie Methanol, Ethanol, n-Propanol, 5 Isopropanol, n-Butanol, Isobutanol, Ketone, wie Aceton und Methylethylketon etc., eingesetzt werden. Ferner können als Lösungsmittel auch sogenannten "Ionic Liquids" verwendet werden. Hierbei handelt es sich um flüssige Salze, beispielsweise um N,N'-Dialkylimidazoliumsalze wie die N-Butyl-N'-methylimidazoliumsalze, Te- 10 traalkylammoniumsalze wie die Tetra-n-butylammoniumsalze, N-Alkylpyridiniumsalze wie die n-Butylpyridiniumsalze, Tetraalkylphosphoniumsalze wie die Trishexyl(tetradecyl)phosphoniumsalze, z.B. die Tetrafluoroborate, Acetate, Tetrachloroaluminate, Hexafluorophosphate, Chloride und Tosylate.

15

Weiterhin ist es möglich die Umsetzungen auch in Wasser oder wässrigen Lösungsmittelsystemen, die neben Wasser ein mit Wasser mischbares Lösungsmittel, beispielsweise einen Alkohol wie Methanol, Ethanol, n-Propanol, Isopropanol, n-Butanol, Isobutanol, ein 20 Keton wie Aceton und Methylethylketon oder ein anderes Lösungsmittel enthalten. Zu diesem Zweck setzt man Liganden der Formel I ein, die mit polaren Gruppen, beispielsweise ionischen Gruppen wie SO_3Me , CO_2Me mit $\text{Me} = \text{Na}$, K oder NH_4 oder wie $\text{N}(\text{CH}_3)_3^+$ modifiziert sind. Die Umsetzungen erfolgen dann im Sinne einer 25 Zweiphasenkatalyse, wobei der Katalysator sich in der wässrigen Phase befindet und Einsatzstoffe und Produkte die organische Phase bilden. Auch die Umsetzung in den "Ionic Liquids" kann als Zweiphasenkatalyse ausgestaltet sein.

30 Das Molmengenverhältnis von phosphorhaltigem Ligand zu Metall der VIII. Nebengruppe liegt im Allgemeinen in einem Bereich von etwa 1:1 bis 1 000:1.

Als Substrate für das erfindungsgemäße Hydroformylierungsverfahren 35 kommen prinzipiell alle Verbindungen in Betracht, welche eine oder mehrere ethylenisch ungesättigte Doppelbindungen enthalten. Dazu zählen z. B. Olefine, wie α -Olefine, interne geradkettige und interne verzweigte Olefine. Geeignete α -Olefine sind z. B. Ethylen, Propen, 1-Buten, 1-Penten, 1-Hexen, 1-Hepten, 1-Octen, 40 1-Nonen, 1-Decen, 1-Undecen, 1-Dodecen etc.

Geeignete geradkettige interne Olefine sind vorzugsweise C_4 - bis C_{20} -Olefine, wie 2-Buten, 2-Penten, 2-Hexen, 3-Hexen, 2-Hepten, 3-Hepten, 2-Octen, 3-Octen, 4-Octen etc.

45

Geeignete verzweigte, interne Olefine sind vorzugsweise C₄- bis C₂₀-Olefine, wie 2-Methyl-2-Buten, 2-Methyl-2-Penten, 3-Methyl-2-Penten, verzweigte, interne Hepten-Gemische, verzweigte, interne Octen-Gemische, verzweigte, interne Nonen-Gemische, verzweigte, interne Decen-Gemische, verzweigte, interne Undecen-Gemische, verzweigte, interne Dodecen-Gemische etc.

Geeignete zu hydroformylierende Olefine sind weiterhin C₅- bis C₈-Cycloalkene, wie Cyclopenten, Cyclohexen, Cyclohepten, Cycloocten und deren Derivate, wie z. B. deren C₁- bis C₂₀-Alkylderivate mit 1 bis 5 Alkylsubstituenten. Geeignete zu hydroformylierende Olefine sind weiterhin Vinylaromaten, wie Styrol, α -Methylstyrol, 4-Isobutylstyrol etc. Geeignete zu hydroformylierende Olefine sind weiterhin α,β -ethylenisch ungesättigte Mono- und/oder Dicarbonsäuren, deren Ester, Halbester und Amide, wie Acrylsäure, Methacrylsäure, Maleinsäure, Fumarsäure, Crotonsäure, Itaconsäure, 3-Pentensäuremethylester, 4-Pentensäuremethylester, Ölsäuremethylester, Acrylsäuremethylester, Methacrylsäuremethylester, ungesättigte Nitrile, wie 3-Pentennitril, 4-Pentennitril, Acrylnitril, Vinylether, wie Vinylmethylether, Vinylethylether, Vinylpropylether etc., C₃- bis C₂₀-Alkenole, -Alkendirole und -Alkadienole, wie 2,7-Octadienol-1. Ein bevorzugtes Alkenol ist Allylalkohol. Geeignete Substrate sind weiterhin Di- oder Polyene mit isolierten oder konjugierten Doppelbindungen. Dazu zählen z. B. 1,3-Butadien, 1,4-Pentadien, 1,5-Hexadien, 1,6-Heptadien, 1,7-Octadien, Vinylcyclohexen, Dicyclopentadien, 1,5,9-Cyclooctatrien sowie Butadienhomo- und -copolymere.

Bevorzugt ist ein Verfahren, das dadurch gekennzeichnet ist, dass der Hydroformylierungskatalysator in situ hergestellt wird, wobei man mindestens eine erfindungsgemäße P-, As- oder Sb-haltige Verbindung, eine Verbindung oder einen Komplex eines Metalls der VIII. Nebengruppe und gegebenenfalls ein Aktivierungsmittel in einem inerten Lösungsmittel unter den Hydroformylierungsbedingungen zur Reaktion bringt.

Die Hydroformylierungsreaktion kann kontinuierlich, semikontinuierlich oder diskontinuierlich erfolgen.

Geeignete Reaktoren für die kontinuierliche Umsetzung sind dem Fachmann bekannt und werden z. B. in Ullmanns Enzyklopädie der technischen Chemie, Bd. 1, 3. Aufl., 1951, S. 743 ff. beschrieben.

Geeignete druckfeste Reaktoren sind dem Fachmann ebenfalls bekannt und werden z. B. in Ullmanns Enzyklopädie der technischen Chemie, Bd. 1, 3. Auflage, 1951, S. 769 ff. beschrieben. Im All-

gemeinen wird für das erfindungsgemäße Verfahren ein Autoklav verwendet, der gewünschtenfalls mit einer Rührvorrichtung und einer Innenauskleidung versehen sein kann.

- 5 Die Zusammensetzung des im erfindungsgemäßen Verfahren eingesetzten Synthesegases aus Kohlenmonoxid und Wasserstoff kann in weiten Bereichen variieren. Das molare Verhältnis von Kohlenmonoxid und Wasserstoff beträgt in der Regel etwa 5:95 bis 70:30, bevorzugt etwa 40:60 bis 60:40. Insbesondere bevorzugt wird ein molares Verhältnis von Kohlenmonoxid und Wasserstoff im Bereich von
10 etwa 1:1 eingesetzt.

- Die Temperatur bei der Hydroformylierungsreaktion liegt im Allgemeinen in einem Bereich von etwa 20 bis 180 °C, bevorzugt etwa 50
15 bis 150 °C. Die Reaktion wird in der Regel bei dem Partialdruck des Reaktionsgases bei der gewählten Reaktionstemperatur durchgeführt. Im Allgemeinen liegt der Druck in einem Bereich von etwa 1 bis 700 bar, bevorzugt 1 bis 600 bar, insbesondere 1 bis 300 bar. Der Reaktionsdruck kann in Abhängigkeit von der Aktivität des
20 eingesetzten erfindungsgemäßen Hydroformylierungskatalysators variiert werden. Im Allgemeinen erlauben die erfindungsgemäßen Katalysatoren auf Basis von phosphorhaltigen Verbindungen eine Umsetzung in einem Bereich niedriger Drücke, wie etwa im Bereich von 1 bis 100 bar.

- 25 Die erfindungsgemäßen Hydroformylierungskatalysatoren lassen sich nach üblichen, dem Fachmann bekannten Verfahren vom Austrag der Hydroformylierungsreaktion abtrennen und können im Allgemeinen erneut für die Hydroformylierung eingesetzt werden.

- 30 Vorteilhafterweise zeigen die erfindungsgemäßen Katalysatoren eine hohe Aktivität, so dass in der Regel die entsprechenden Aldehyde in guten Ausbeuten erhalten werden. Bei der Hydroformylierung von α -Olefinen sowie von innenständigen, linearen Olefinen
35 zeigen sie zudem eine sehr geringe Selektivität zum Hydrierprodukt des eingesetzten Olefins. Die Hydroformylierungsaktivität von Katalysatoren auf Basis von Verbindungen der Formel I ist überraschenderweise in der Regel höher als die Isomerisierungsaktivität bezüglich der Bildung mittenständiger Doppelbindungen.
- 40 Vorteilhafterweise zeigen die erfindungsgemäßen Katalysatoren bei der Hydroformylierung von α -Olefinen eine hohe Selektivität zugunsten der α -Aldehyde bzw. -Alkohole. Zudem werden im Allgemeinen auch bei der Hydroformylierung von internen linearen Olefinen (isomerisierende Hydroformylierung) gute Ausbeuten an α -Aldehyden
45 bzw. -Alkoholen und insbesondere auch an n-Aldehyden bzw. -Alkoholen erhalten.

Die zuvor beschriebenen, erfindungsgemäßen Katalysatoren, die chirale Verbindungen der allgemeinen Formel I umfassen, eignen sich zur enantioselektiven Hydroformylierung.

- 5 Ein weiterer Gegenstand der Erfindung ist die Verwendung von Katalysatoren, umfassend eine der zuvor beschriebenen P-, As- oder Sb-haltigen Verbindungen, zur Hydroformylierung von Verbindungen mit wenigstens einer ethylenisch ungesättigten Doppelbindung.
- 10 Ein weiteres Einsatzgebiet für die erfindungsgemäßen Katalysatoren stellt die Hydrocyanierung von Olefinen dar. Auch die erfindungsgemäßen Hydrocyanierungskatalysatoren umfassen Komplexe eines Metalls der VIII. Nebengruppe, insbesondere Cobalt, Nickel, Ruthenium, Rhodium, Palladium, Platin, bevorzugt Nickel, Palla-
- 15 dium und Platin und ganz besonders bevorzugt Nickel. In der Regel liegt das Metall im erfindungsgemäßen Metallkomplex nullwertig vor. Die Herstellung der Metallkomplexe kann, wie bereits für den Einsatz als Hydroformylierungskatalysatoren zuvor beschrieben, erfolgen. Gleiches gilt für die in situ-Herstellung der erfindungsgemäßen Hydrocyanierungskatalysatoren.
- 20

Ein zur Herstellung eines Hydrocyanierungskatalysators geeigneter Nickelkomplex ist z. B. Bis(1,5-cyclooctadien)nickel(0).

- 25 Gegebenenfalls können die Hydrocyanierungskatalysatoren, analog zu dem bei den Hydroformylierungskatalysatoren beschriebenen Verfahren, in situ hergestellt werden.

- Ein weiterer Gegenstand der Erfindung ist daher ein Verfahren zur
- 30 Herstellung von Nitrilen durch katalytische Hydrocyanierung, das dadurch gekennzeichnet ist, dass die Hydrocyanierung in Gegenwart mindestens eines der zuvor beschriebenen erfindungsgemäßen Katalysatoren erfolgt. Geeignete Olefine für die Hydrocyanierung sind allgemein die zuvor als Einsatzstoffe für die Hydroformylierung
- 35 genannten Olefine. Eine spezielle Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens betrifft die Herstellung von Gemischen monoolefinischer C₅-Mononitrile mit nichtkonjugierter C=C- und C≡N-Bindung durch katalytische Hydrocyanierung von 1,3-Butadien oder 1,3-Butadien-haltigen Kohlenwasserstoffgemischen und die Isomeri-
- 40 sierung/Weiterreaktion zu gesättigten C₄-Dinitrilen, vorzugsweise Adipodinitril in Gegenwart mindestens eines erfindungsgemäßen Katalysators. Bei der Verwendung von Kohlenwasserstoffgemischen zur Herstellung von monoolefinischer C₅-Mononitrilen nach dem erfindungsgemäßen Verfahren wird vorzugsweise ein Kohlenwasserstoffge-
- 45 misch eingesetzt, das einen 1,3-Butadiengehalt von mindestens

10 Vol.-%, bevorzugt mindestens 25 Vol.-%, insbesondere mindestens 40 Vol.-%, aufweist.

1,3-Butadien-haltige Kohlenwasserstoffgemische sind in großtechnischem Maßstab erhältlich. So fällt z. B. bei der Aufarbeitung von Erdöl durch Steamcracken von Naphtha ein als C₄-Schnitt bezeichnetes Kohlenwasserstoffgemisch mit einem hohen Gesamtolefinanteil an, wobei etwa 40 % auf 1,3-Butadien und der Rest auf Monoolefine und mehrfach ungesättigte Kohlenwasserstoffe sowie Alkane entfällt. Diese Ströme enthalten immer auch geringe Anteile von im Allgemeinen bis zu 5 % an Alkinen, 1,2-Dienen und Vinylacetylen.

Reines 1,3-Butadien kann z. B. durch extraktive Destillation aus technisch erhältlichen Kohlenwasserstoffgemischen isoliert werden.

Die erfindungsgemäßen Katalysatoren lassen sich vorteilhaft zur Hydrocyanierung solcher olefinhaltiger, insbesondere 1,3-Butadien-haltiger Kohlenwasserstoffgemische einsetzen, in der Regel auch ohne vorherige destillative Aufreinigung des Kohlenwasserstoffgemischs. Möglicherweise enthaltene, die Effektivität der Katalysatoren beeinträchtigende Olefine, wie z. B. Alkine oder Cumulene, können gegebenenfalls vor der Hydrocyanierung durch selektive Hydrierung aus dem Kohlenwasserstoffgemisch entfernt werden. Geeignete Verfahren zur selektiven Hydrierung sind dem Fachmann bekannt.

Die erfindungsgemäße Hydrocyanierung kann kontinuierlich, semikontinuierlich oder diskontinuierlich erfolgen. Geeignete Reaktoren für die kontinuierliche Umsetzung sind dem Fachmann bekannt und werden z. B. in Ullmanns Enzyklopädie der technischen Chemie, Band 1, 3. Auflage, 1951, S. 743 ff. beschrieben. Vorzugsweise wird für die kontinuierliche Variante des erfindungsgemäßen Verfahrens eine Rührkesselkaskade oder ein Rohrreaktor verwendet. Geeignete, gegebenenfalls druckfeste Reaktoren für die semikontinuierliche oder kontinuierliche Ausführung sind dem Fachmann bekannt und werden z. B. in Ullmanns Enzyklopädie der technischen Chemie, Band 1, 3. Auflage, 1951, S. 769 ff. beschrieben. Im Allgemeinen wird für das erfindungsgemäße Verfahren ein Autoklav verwendet, der gewünschtenfalls mit einer Rührvorrichtung und einer Innenauskleidung versehen sein kann.

Die erfindungsgemäßen Hydrocyanierungskatalysatoren lassen sich nach üblichen, dem Fachmann bekannten Verfahren vom Austrag der Hydrocyanierungsreaktion abtrennen und können im Allgemeinen erneut für die Hydrocyanierung eingesetzt werden.

5

Ein weiterer Gegenstand der Erfindung ist ein Verfahren zur Carbonylierung von Verbindungen, die wenigstens eine ethylenisch ungesättigte Doppelbindung enthalten, durch Umsetzung mit Kohlenmonoxid und wenigstens einer Verbindung mit einer nucleophilen

10 Gruppe in Gegenwart eines Carbonylierungskatalysators, das dadurch gekennzeichnet ist, dass man als Carbonylierungskatalysator einen Katalysator auf Basis eines P-, As- oder Sb-haltigen Liganden der allgemeinen Formel I einsetzt.

15 Auch die erfindungsgemäßen Carbonylierungskatalysatoren umfassen Komplexe eines Metalls der VIII. Nebengruppe, bevorzugt Nickel, Cobalt, Eisen, Ruthenium, Rhodium und Palladium, insbesondere Palladium. Die Herstellung der Metallkomplexe kann wie bereits
20 rungs-katalysatoren beschrieben erfolgen. Gleiches gilt für die in situ-Herstellung der erfindungsgemäßen Carbonylierungskatalysatoren.

Geeignete Olefine für die Carbonylierung sind die allgemein zuvor
25 als Einsatzstoffe für die Hydroformylierung und Hydrocyanierung genannten Olefine.

Vorzugsweise sind die Verbindungen mit einer nucleophilen Gruppe, ausgewählt unter Wasser, Alkoholen, Thiolen, Carbonsäureestern,
30 primären und sekundären Aminen.

Eine bevorzugte Carbonylierungsreaktion ist die Überführung von Olefinen mit Kohlenmonoxid und Wasser zu Carbonsäuren (Hydrocarboxylierung). Dazu zählt insbesondere die Umsetzung von Ethylen
35 mit Kohlenmonoxid und Wasser zu Propionsäure.

Ein weiterer Gegenstand der Erfindung ist die Verwendung von Katalysatoren, umfassend eine erfindungsgemäße P-, As- oder Sb-haltige Verbindung, wie zuvor beschrieben, zur Hydroformylierung,
40 Hydrocyanierung, Carbonylierung, Hydrierung, Olefinoligomerisierung und -polymerisierung und zur Metathese.

Die Erfindung wird anhand der folgenden, nicht einschränkenden Beispiele näher erläutert.

45

Beispiele

I. Herstellung von Verbindungen I

5 Beispiel 1:

1,8-Bis(diphenylphosphino)tritypycen (= 1,8-Bis(diphenylphosphino)-9,10-dihydro-9,10-benzoanthracen) (Ligand A):

10 1.1 Herstellung von 1,8-Dichloranthracen

- 25 g (91 mmol) 1,8-Dichloranthrachinon und 65 g (1 mol) Zn-Staub wurden in 1 l einer 20 gew.-%igen wässrigen Ammoniaklösung suspendiert und 3 h zum Rückfluss erhitzt. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur wurde der Feststoff über einen Büchnertrichter abgetrennt. Die wässrige Phase wurde dreimal mit je 150 ml Dichlormethan extrahiert; der Feststoff wurde unter Behandlung mit Ultraschall mehrfach mit Dichlormethan extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden über Magnesiumsulfat getrocknet und am Rotationsverdampfer vom Lösungsmittel befreit. Der feste weißlich-gelbe Rückstand wurde in 600 ml Propanol und 65 ml 12M Salzsäure suspendiert und 3 h zum Rückfluss erhitzt. Anschließend entfernte man das Lösungsmittel im Vakuum, nahm den Rückstand in Dichlormethan auf, wusch die Lösung mit gesättigter Natriumhydrogencarbonatlösung und trocknete über Magnesiumsulfat. Nach Entfernen des Lösungsmittels erhielt man 1,8-Dichloranthracen als gelben Feststoff, der aus Propanol umkristallisiert wurde.
- 30 Ausbeute: 9,4 g (38 mmol) = 42 % d. Th.
Schmelzpunkt: 155 °C (Literatur: 156-158 °C)

1.2 Herstellung von 1,8-Dichlortriptycen

- 35 6,97 g (28 mmol) 1,8-Dichloranthracen wurden in 120 ml 1,2-Dichlorethan suspendiert und zum Rückfluss erhitzt. Zu der gelben Lösung gab man 3,2 g (31 mmol) n-Butylnitrit und tropfte hierzu eine Lösung von 4 g (29 mmol) Anthranilsäure in 25 ml 2-Ethoxyethylether. Nach einer halben Stunde destillierte man aus der schwarzen Lösung so lange das Lösungsmittel ab, bis die Temperatur am Destillationskopf 150 °C betrug. Nach Zugabe von 2 g (20 mmol) Maleinsäureanhydrid erhitze man 3 min. zum Rückfluss, kühlte anschließend mit einem Eisbad und gab dann eine Lösung von 67 ml Methanol, 45 34,4 ml Wasser und 8 g Kaliumhydroxid zu. Der braune Feststoff wurde abfiltriert und solange mit Methanol:Wasser im Verhältnis 4:1 gewaschen, bis das Waschwasser farblos ablief.

Der fleischfarbene Feststoff wurde in 2-Butanon gelöst, mit 200 mg Aktivkohle versetzt und diese Mischung eine Stunde zum Rückfluss erhitzt. Nach Abfiltrieren der Aktivkohle engte man die klare Lösung ein und ließ das Produkt im Kühlschrank aus-

5 kristallisieren. Nach Zugabe von Methanol kristallisiert weiteres Produkt aus. Das Produkt kann aus 2-Butanon umkristallisiert werden.

Ausbeute: 5,61 mg (17 mmol) = 62 %

10 Schmelzpunkt: 297 °C (Literatur: 299,5-300 °C)

1.3 Herstellung von 1,8-Bis(diphenylphosphino)tritycen

15 Alle Arbeitsschritte wurden unter Ausschluss von Sauerstoff und Wasser in einer Argonschutzgasatmosphäre durchgeführt.

Zu einer auf -78 °C gekühlten Suspension von 82 mg (12 mmol) Lithiumpulver in 10 ml Tetrahydrofuran tropfte man eine Lösung von 485 mg (1,5 mmol) 9,10-Benzo-1,8-dichlor-9,10-dihydroanthracen in 20 ml Tetrahydrofuran im Lauf von einer

20 Stunde. Die dabei erhaltene rote Suspension hielt man weitere 7 h bei -78 °C. Man filtrierte, gab 772 mg (3,5 mmol) Diphenylchlorphosphan zum Filtrat, entfernte die Kühlung, und rührte die gelbe Lösung 4 h bei Raumtemperatur. Nach Entfer-

25 nen des gesamten Lösungsmittels im Vakuum wurde der verbleibende Feststoff mit Wasser versetzt und mit Dichlormethan extrahiert. Die Lösungsmittelphase wurde über Magnesiumsulfat getrocknet. Nach Entfernen des Dichlormethans im Vakuum kristallisierte man das Produkt aus Toluol um.

30 Ausbeute: 392 mg (0,63 mmol) = 42 %

Charakterisierung:

^{31}P -NMR (CDCl_3 , 121.495 MHz, 300K): $\delta = -14.7$

^1H -NMR (C_6D_6 , 300.132 MHz, 300K): $\delta = 5.20$ (s, 1H, H10), 6.18 (s, 1H, H9), 6.62-7.34 (m, H-Ar)

35 ^{13}C -NMR (CDCl_3 , 75.469 MHz, 300K): $\delta = 29.7$ (C10), 59.0 (C9), 122.7-145.6 (C-Ar)

40

45

Beispiel 2:

1,8-Bis(diphenylphosphino)-9,10-ethanoanthracen (Ligand B):

- 5 2.1 Die Herstellung von 1,8-Dichloranthracen erfolgte wie bei 1.1 beschrieben.
- 2.2 1,8-Dichloranthracen wurde nach der Vorschrift in JACS 94(9) (1972), S. 3080-3088 durch Diels-Alder-Reaktion mit Ethen zu
10 1,8-Dichlor-9,10-dihydro-9,10-ethanoanthracen umgesetzt.
- 2.3 Die Herstellung von 1,8-Bis(diphenylphosphino)-9,10-dihydro-9,10-ethanoanthracen erfolgte durch Lithiierung und Umsetzung mit Diphenylchlorphosphan, wie bei 1.3 beschrieben.
- 15 II Untersuchung der Katalytischen Wirkung von Übergangsmetallkomplexen mit Liganden der Formel I

Beispiel 3:

- 20 1,6 mg Biscarbonylrhodium(II)-2,4-pentandionat ($\text{Rh}(\text{CO})_2\text{acac}$) und 19 mg 1,8-Bis(diphenylphosphino)tritypycen (Ligand A, Ligand-Metall-Verhältnis 5:1 mol/mol) wurden in 5 ml Toluol gelöst und anschließend in einem Autoklaven bei 10 bar Synthesegasdruck (H_2/CO -Atmosphäre - Molverhältnis 1:1) 30 min. auf
25 100 °C erwärmt. Dann gab man 5 g Octen-1 zu, stellte einen Synthesegasdruck von 5 bar ein und hielt die Temperatur 4 h bei. Der Reaktionsaustrag wurde gaschromatographisch analysiert. Der Umsatz bezogen auf eingesetztes Octen-1 betrug
30 43 %. Die Selektivität hinsichtlich der Bildung von Nonanal betrug 92 %. Der Anteil an n-Nonanal betrug 99,2 %.

Beispiel 4:

- 35 1,6 mg Rhodiumbiscarbonylacetylacetonat und 57 mg Ligand A (Ligand-Metall-Verhältnis = 15:1) wurden in 5 g Toluol gelöst und im Glasautoklav bei 10 bar CO/H_2 (1:1) in 30 min. auf 100 °C erwärmt. Anschließend wurden 5 g Octen-1 zugegeben und für 4 h ein Synthesegasdruck von 10 bar eingestellt. Eine
40 Analyse des Reaktionsaustrags zeigte einen Umsatz von Octen-1 von 77 % mit einer Aldehydselektivität von 98 % und einer Linearität von 99 %. Der α -Anteil betrug 100 %.

Beispiel 5:

1,6 mg Rhodiumbiscarbonylacetylacetonat, 76 mg Ligand A und 16 mg Triphenylphosphin (Triptyphos-Triphenylphosphin-Rhodium-Verhältnis = 20:10:1) wurden in 5 g Toluol gelöst und im Glasautoklav bei 10 bar CO/H₂ (1:1) in 30 min. auf 100 °C erwärmt. Anschließend wurden 5 g Octen-1 zugegeben, auf 120 °C erwärmt und für 4 h ein Synthesegasdruck von 10 bar eingestellt. Eine Analyse des Reaktionsaustrags zeigte einen Umsatz von Octen-1 von 97 % mit einer Aldehydselektivität von 92 % und einer Linearität von 99 %. Der α -Anteil betrug 100 %.

Beispiel 6:

5,42 mg Rhodiumbiscarbonylacetylacetonat und 181,3 mg Ligand B wurden getrennt in je 5,5 g Diphenylether gelöst, zusammengegeben und bei 10 bar Synthesegasdruck (CO:H₂ = 1:1), 100 °C über 30 min. präformiert. Anschließend wurden mittels einer Schleuse 11 g 1-Octen (Reinheit: 97 % 1-Octen; Rest: interne Octene) zugegeben, und es wurde bei 100 °C und 10 bar 4 h hydroformyliert. Eine Analyse des Reaktionsaustrags mittels Gaschromatographie ergab einen Umsatz an 1-Octen von 98 %. Die Aldehydselektivität betrug 96 %, der n-Anteil 99 % und der α -Anteil (n- und iso-Aldehydanteil) 100 %.

Daraus wird ersichtlich, dass man unter Einsatz der neuen Katalysatoren mit hoher Linearität und sehr guter Aktivität bei gleichzeitig minimaler Isomerisierung zu innenständigen Olefinen endständige Olefine zu endständigen Aldehyden umsetzen kann.

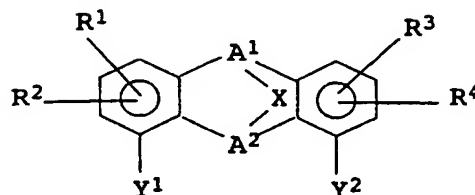
35

40

45

Patentansprüche

1. Verbindung der allgemeinen Formel I



(I)

worin

A¹ und A² unabhängig voneinander für B, N, P oder CR⁵ stehen, wobei R⁵ für Wasserstoff, Alkyl, Cycloalkyl, Aryl oder Hetaryl steht,

X für O, S, NR^a oder eine zweiwertige verbrückende Gruppe steht, wobei R^a für Wasserstoff, Alkyl, Cycloalkyl oder Aryl steht,

Y¹ und Y² unabhängig voneinander für mindestens ein Phosphor-, Arsen- oder Antimonatom aufweisende Reste stehen, worin das Phosphor-, Arsen- oder Antimonatom direkt oder über ein Sauerstoffatom an den Phenylring in Formel I gebunden ist,

R¹, R², R³ und R⁴ unabhängig voneinander für Wasserstoff, Alkyl, Cycloalkyl, Aryl, Alkoxy, Halogen, NE¹E², Alkylen-NE¹E², Trifluormethyl, Nitro, Alkoxycarbonyl oder Cyano stehen, wobei E¹ und E² gleich oder verschieden sind und für Alkyl, Cycloalkyl oder Aryl stehen.

2. Verbindung der allgemeinen Formel I, wie in Anspruch 1 definiert, worin A¹ und/oder A² für CR⁵ stehen, wobei R⁵ für einen, gegebenenfalls über eine Spacergruppe gebundenen, polymeren Träger steht.

3. Verbindung nach einem der vorhergehenden Ansprüche, worin Y^1 und Y^2 unabhängig voneinander für je einen Rest der Formeln PR^6R^7 , $P(OR^6)R^7$, $P(OR^6)(OR^7)$, OPR^6R^7 , $OP(OR^6)R^7$ oder $OP(OR^6)(OR^7)$ stehen, worin

5

R^6 und R^7 unabhängig voneinander für Alkyl, Cycloalkyl, Aryl oder Hetaryl stehen, welche gegebenenfalls einen, zwei oder drei Substituenten ausgewählt unter Alkyl, Cycloalkyl, Aryl, Alkoxy, Cycloalkyloxy, Aryloxy, Halogen, Trifluormethyl, Nitro, Cyano, Carboxyl, Carboxylat, Acyl, SO_3H , Sulfonat, NE^1E^2 und Alkylen- NE^1E^2 tragen, wobei E^1 und E^2 die zuvor genannten Bedeutungen haben, oder

10

R^6 und R^7 zusammen mit dem Phosphoratom und, falls vorhanden, dem/den Sauerstoffatom(en), an die sie gebunden sind, für einen 5- bis 8-gliedrigen Heterocyclus stehen, der gegebenenfalls zusätzlich ein-, zwei- oder dreifach mit Cycloalkyl, Aryl und/oder Hetaryl anelliert ist, wobei die anellierten Gruppen unabhängig voneinander je einen, zwei, drei oder vier Substituenten, ausgewählt unter Alkyl, Alkoxy, Halogen, SO_3H , Sulfonat, NE^1E^2 , Alkylen- NE^1E^2 , Nitro, Cyano, Carboxyl und Carboxylat, tragen können und wobei der Heterocyclus gegebenenfalls zusätzlich ein oder zwei Heteroatom(e), die ausgewählt sind unter N, O und S, aufweisen kann.

15

20

25

4. Verbindung nach einem der vorhergehenden Ansprüche, worin

30

X für eine C_1 - bis C_{10} -Alkylenbrücke steht, die eine, zwei, drei oder vier Doppelbindungen und/oder einen, zwei, drei oder vier Substituenten, die ausgewählt sind unter Alkyl, Alkoxy, Halogen, Nitro, Cyano, Carboxyl, Carboxylat, Cycloalkyl und Aryl, aufweisen kann, wobei der Arylsubstituent zusätzlich einen, zwei oder drei Substituenten, die ausgewählt sind unter Alkyl, Alkoxy, Halogen, SO_3H , Sulfonat, NE^1E^2 , Alkylen- NE^1E^2 , Trifluormethyl, Nitro, Alkoxy-carbonyl oder Cyano, tragen kann, und/oder die Alkylenbrücke X durch ein, zwei oder drei nicht benachbarte, gegebenenfalls substituierte Heteroatome unterbrochen sein kann, und/oder die Alkylenbrücke X ein-, zwei- oder dreifach mit Aryl und/oder Hetaryl anelliert sein kann, wobei die anellierten Aryl- und Hetarylgruppen je einen, zwei oder drei Substituenten, die ausgewählt sind unter Alkyl, Cycloalkyl, Aryl, Alkoxy, Cycloalkoxy, Aryloxy, Acyl, Halogen, SO_3H , Sulfonat, Trifluormethyl, Nitro, Cyano, Carboxyl, Alkoxy-carbonyl, NE^1E^2 oder Alkylen- NE^1E^2 , tragen

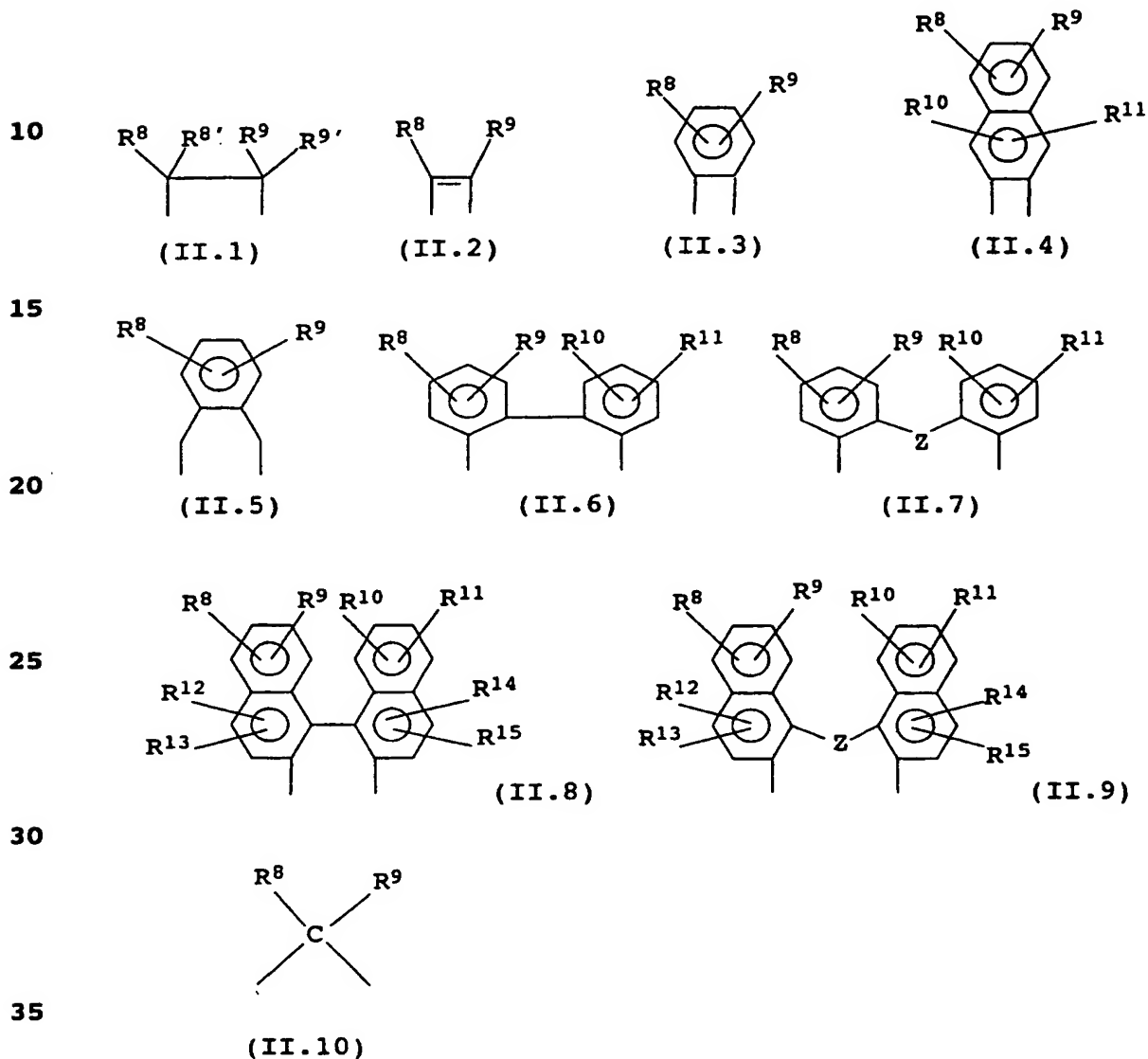
35

40

45

können, wobei E¹ und E² gleich oder verschieden sein können und für Alkyl, Cycloalkyl oder Aryl stehen.

5. Verbindung nach Anspruch 4, wobei X ausgewählt ist unter Resten der Formeln II.1 bis II.10



worin

- 40 Z für O, S oder NR¹⁶ steht, wobei R¹⁶ für Alkyl, Cycloalkyl oder Aryl steht,

- 45 oder Z für eine C₁- bis C₃-Alkylenbrücke steht, die eine Doppelbindung und/oder einen Alkyl-, Cycloalkyl- oder Arylsubstituenten aufweisen kann, wobei der Arylsubstituent einen, zwei oder drei Substituenten, die ausgewählt sind unter Alkyl, Alkoxy, Halogen, SO₃H, Sulfonat, NE¹E²,

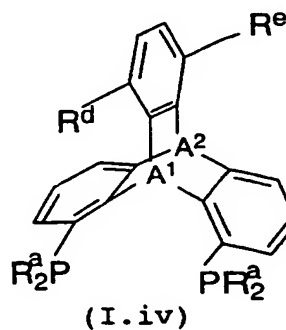
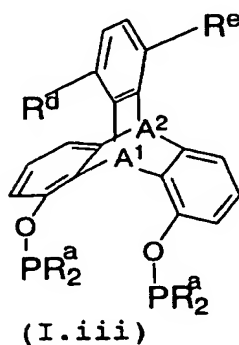
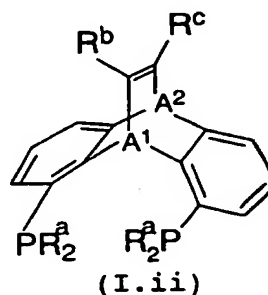
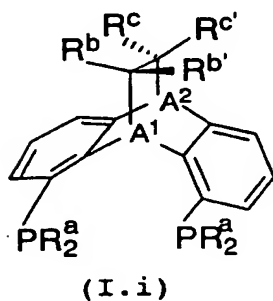
Alkylen-NE¹E², Trifluormethyl, Nitro, Alkoxycarbonyl oder Cyano, tragen kann,

oder Z für eine C₂- bis C₃-Alkylenbrücke steht, die durch O, S oder NR¹⁶ unterbrochen ist,

R⁸, R^{8'}, R⁹, R^{9'}, R¹⁰, R¹¹, R¹², R¹³, R¹⁴ und R¹⁵ unabhängig voneinander für Wasserstoff, Alkyl, Cycloalkyl, Aryl, Alkoxy, Halogen, SO₃H, Sulfonat, NE¹E², Alkylen-NE¹E², Trifluormethyl, Nitro, Alkoxycarbonyl, Carboxyl oder Cyano stehen.

6. Verbindung nach einem der Ansprüche 3 bis 5, wobei R⁶ und R⁷ zusammen mit dem Phosphoratom und, falls vorhanden, dem/den Sauerstoffatom(en), an die sie gebunden sind, für einen 5- bis 8-gliedrigen Heterocyclus stehen, wobei R⁶ und R⁷ gemeinsam für einen Rest stehen, der ausgewählt ist unter den Resten II.5 bis II.9, wie in Anspruch 5 definiert.

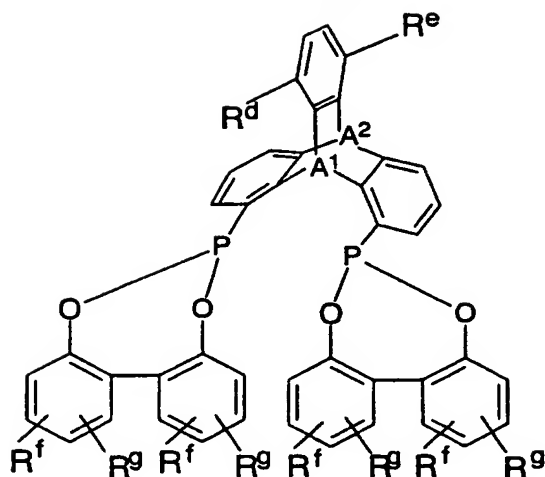
7. Verbindung nach einem der vorhergehenden Ansprüche, die ausgewählt ist unter Verbindungen der Formeln I.i bis I.v



39

5

10



(I.v)

15

worin

20

R^a ausgewählt ist unter C_1 - C_6 -Alkyl, C_1 - C_6 -Alkoxy, C_5 - C_7 -Cycloalkoxy, Phenyl, Phenoxy und Pentafluorphenyl, wobei die Phenyl- und Phenoxyreste gegebenenfalls einen Substituenten, ausgewählt unter Carboxyl, Carboxylat, $-SO_3H$ und Sulfonat aufweisen können,

25

R^b , $R^{b'}$, R^c und $R^{c'}$ unabhängig voneinander ausgewählt sind unter Wasserstoff, C_1 - C_6 -Alkyl, C_1 - C_6 -Alkoxy, C_1 - C_6 -Alkoxy-carbonyl und Aryl,

30

R^d und R^e unabhängig voneinander ausgewählt sind unter Wasserstoff und C_1 - C_6 -Alkyl,

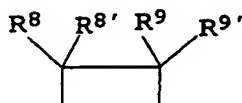
R^f und R^g unabhängig voneinander ausgewählt sind unter Wasserstoff, C_1 - C_6 -Alkyl und C_1 - C_6 -Alkoxy, und

A^1 und A^2 unabhängig voneinander für N oder CR^5 stehen, wobei R^5 für Wasserstoff oder C_1 - C_8 -Alkyl steht.

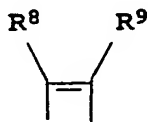
35

8. Verfahren zur Herstellung von Verbindungen der allgemeinen Formel I, wobei X für einen Rest der Formeln II.1, II.2, II.3 oder II.4

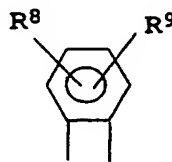
40



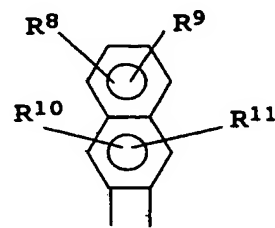
(II.1)



(II.2)



(II.3)



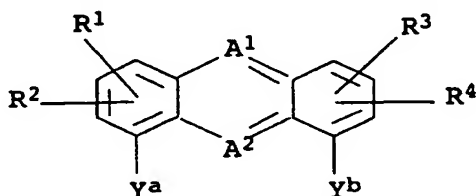
(II.4)

45

steht, worin

R^8 , $R^{8'}$, R^9 , $R^{9'}$, R^{10} und R^{11} unabhängig voneinander für Wasserstoff, Alkyl, Cycloalkyl, Aryl, Alkoxy, Halogen, SO_3H , Sulfonat, NE^1E^2 , Alkylen- NE^1E^2 , Trifluormethyl, Nitro, Alkoxycarbonyl, Carboxyl oder Cyano stehen,

durch Umsetzung einer Verbindung der allgemeinen Formel I.1



(I.1)

worin

A^1 und A^2 unabhängig voneinander für B, N, P oder CR^5 stehen, wobei R^5 für Wasserstoff, Alkyl, Cycloalkyl, Aryl, Heteraryl oder einen, gegebenenfalls über eine Spacergruppe gebundenen, polymeren Träger steht,

Y^a und Y^b unabhängig voneinander für Reste Y^1 oder Y^2 , wie in Anspruch 1 definiert, stehen, oder Y^a und Y^b unabhängig voneinander für Halogen, OH, $OC(O)CF_3$ oder SO_3Me mit Me = Wasserstoff, Li, Na oder K, stehen, wobei Y^a und/oder Y^b auch für Wasserstoff stehen kann, wenn jeweils einer der Reste R^2 und/oder R^4 eine Alkoxygruppe bedeutet, die sich in der ortho-Position von Y^a und/oder Y^b befindet,

R^1 , R^2 , R^3 und R^4 unabhängig voneinander für Wasserstoff, Alkyl, Cycloalkyl, Aryl, Alkoxy, Halogen, SO_3H , Sulfonat, NE^1E^2 , Alkylen- NE^1E^2 , Trifluormethyl, Nitro, Alkoxycarbonyl oder Cyano stehen,

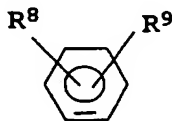
mit einer Verbindung, ausgewählt unter Verbindungen der Formeln II.a, II.b, II.c oder II.d



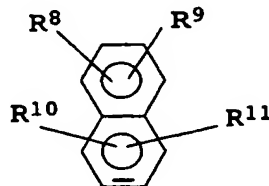
(II.a)



(II.b)



(II.c)



(II.d)

oder einer zur Ausbildung einer Verbindung der Formeln II.c oder II.d geeigneten Vorstufe, in einer [4+2]-Cycloaddition (Diels-Alder-Reaktion) und

- 5 Funktionalisierung von Resten Y^a und/oder Y^b zu Resten Y^1 und/oder Y^2 .
9. Katalysator, umfassend wenigstens einen Komplex eines Metalls der VIII. Nebengruppe mit mindestens einem Liganden, der ausgewählt ist unter Verbindungen der allgemeinen Formel I, wie
- 10 in einem der Ansprüche 1 bis 7 definiert.
10. Katalysator nach Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet, dass das Metall der VIII. Nebengruppe ausgewählt ist unter Cobalt, Ruthenium, Iridium, Rhodium, Nickel, Palladium und Platin.
- 15
11. Katalysator nach einem der Ansprüche 9 oder 10, der zusätzlich wenigstens einen weiteren Liganden, ausgewählt unter Halogeniden, Aminen, Carboxylaten, Acetylacetonat, Aryl- oder Alkylsulfonaten, Hydrid, CO, Olefinen, Dienen, Cycloolefinen, Nitrilen, N-haltigen Heterocyclen, Aromaten und Heteroaromaten, Ethern, PF_3 , Phospholen, Phosphabenzolen sowie ein-, zwei- und mehrzähligen Phosphin-, Phosphinit-, Phosphonit-,
- 20 Phosphoramidit und Phosphitliganden aufweist.
- 25
12. Verfahren zur Hydroformylierung von Verbindungen, die wenigstens eine ethylenisch ungesättigte Doppelbindung enthalten, durch Umsetzung mit Kohlenmonoxid und Wasserstoff in Gegenwart eines Hydroformylierungskatalysators, dadurch gekennzeichnet, dass man als Hydroformylierungskatalysator einen
- 30 Katalysator nach einem der Ansprüche 9 bis 11 einsetzt.
13. Verfahren zur Hydrocyanierung von Verbindungen, die wenigstens eine ethylenisch ungesättigte Doppelbindung enthalten, durch Umsetzung mit Cyanwasserstoff in Gegenwart eines Hydrocyanierungskatalysators, dadurch gekennzeichnet, dass man als Hydrocyanierungskatalysator einen Katalysator nach einem der
- 35 Ansprüche 9 bis 11 einsetzt.
- 40
14. Verfahren nach einem der Ansprüche 12 oder 13, dadurch gekennzeichnet, dass der Hydroformylierungskatalysator oder der Hydrocyanierungskatalysator in situ hergestellt wird, wobei man mindestens eine Verbindung der allgemeinen Formel I, wie
- 45 in den Ansprüchen 1 bis 7 definiert, eine Verbindung oder einen Komplex eines Metalls der VIII. Nebengruppe und gegebenenfalls ein Aktivierungsmittel in einem inerten Lösungsmit-

tel unter den Hydroformylierungsbedingungen oder Hydrocyanierungsbedingungen zur Reaktion bringt.

15. Verfahren zur Carbonylierung von Verbindungen, die wenigstens
5 eine ethylenisch ungesättigte Doppelbindung enthalten, durch
Umsetzung mit Kohlenmonoxid und wenigstens einer Verbindung
mit einer nucleophilen Gruppe in Gegenwart eines Carbonylie-
rungskatalysators, dadurch gekennzeichnet, dass man als Car-
bonylierungskatalysator einen Katalysator nach einem der An-
10 sprüche 9 bis 11 einsetzt.
16. Verwendung von Katalysatoren, umfassend wenigstens eine Ver-
bindung der allgemeinen Formel I gemäß einem der Ansprüche 1
bis 7 zur Hydroformylierung, Hydrocyanierung, Carbonylierung,
15 Hydrierung, Olefinoligomerisierung und -polymerisierung und
zur Metathese.

20

25

30

35

40

45

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Personal Application No

PCT/EP 01/01422

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 7	B01J31/18	B01J31/22	B01J31/24	C07C13/44	C07C13/64
	C07C13/68	C07C2/50	C07B37/12	C07C45/50	C07C253/10
	C07C51/14				

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

8. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 B01J C07C C07F C07B

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data, CHEM ABS Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	<p>US 5 817 848 A (DE VRIES JOHANNES G ET AL) 6 October 1998 (1998-10-06) column 4, line 55 -column 8, line 7; claims; examples</p> <p style="text-align: center;">---</p> <p style="text-align: center;">-/--</p>	1-16

Y Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

° Special categories of cited documents :

- *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- *E* earlier document but published on or after the international filing date
- *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- *T* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- *X* document of particular relevance: the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- *Y* document of particular relevance: the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- *Z* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

28 June 2001

Date of mailing of the international search report

12/07/2001

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Goebel, M

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Inte .ons .ication No

PCT/EP 01/01422

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category °	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	<p>DATABASE CHEMABS 'Online! CHEMICAL ABSTRACTS SERVICE, COLUMBUS, OHIO, US; FU, TAI Y. ET AL: "The synthesis of anthraphos, a conformationally rigid, C2-symmetric diphosphine and the x-ray crystal structure of 'Rh(COD)(anthraphos)!BF4" retrieved from STN Database accession no. 122:265491 XP002170785 Strukturformel abstract & TETRAHEDRON LETT. (1994), 35(41), 7593-6 ,</p>	1-11,16
A	<p>DE 196 52 350 A (STUDIENGESELLSCHAFT KOHLE MBH) 18 June 1998 (1998-06-18) cited in the application the whole document</p>	1,9, 12-16
A	<p>HILLEBRAND S ET AL: "4,5-Bis(diphenylphosphino)acridine: A New Type of Tridentate Phosphorus-Nitrogen-Phosphorus Ligands" TETRAHEDRON LETTERS,NL,ELSEVIER SCIENCE PUBLISHERS, AMSTERDAM, vol. 39, no. 8, 19 February 1998 (1998-02-19), pages 813-816, XP004106806 ISSN: 0040-4039 the whole document</p>	1,9,16
A	<p>WO 98 39345 A (MATHEY FRANCOIS ;ROBIN FREDERIC (FR); SPAGNOL MICHEL (FR); MERCIER) 11 September 1998 (1998-09-11) claims 1,13,17,54,55,64-73; examples</p>	1,3-5, 8-11
A	<p>WO 98 30569 A (PENN STATE RES FOUND) 16 July 1998 (1998-07-16) claims</p>	1,9,16
A	<p>GB 1 254 063 A (SHELL INT RES MIJ NV) 17 November 1971 (1971-11-17) the whole document</p>	12

Continuation of box I.2

Claims Nos. 1-3, 6 and 9-16 relate to a disproportionately large number of possible compounds, methods (cf Bridge « X » in Claim No. 1) and uses (cf « hydrogenation, » « olefin oligomerization » and « olefin polymerization », « methathesis » in Claim No. 16 and the failure to specify the central metal of the catalysts which are to be used), whereby only a small proportion of the above are supported by the description according to the terms of PCT Article 6 and/or can be considered disclosed under the terms of PCT Article 5. In the present case, the patent claims lack the appropriate support and the patent application lacks the required disclosure to such an extent that a meaningful search encompassing the entire scope of protection sought seems impossible. Moreover, in Claim No. 1 the definition of the bridge X, which is essential to the invention, (and consequently in Claims Nos. 2, 3, 6 and 9-16, relating thereto), including the (obvious) restriction that it is "bivalent", is completely open and therefore unclear with regard to the limits thereof (Article 6, PCT). For this reason, the search was directed at parts of the claims which appear to be supported and disclosed according to the above-mentioned terms, i.e. the parts relating to

- compounds according to Claim No. 1, wherein $X=0$, S, Nra (as already defined) or a C1-C10 alkylene bridge as defined in Claim No. 4, and correspondingly the compounds, methods and uses of Claims Nos. 2, 3, 6 and 9-16 relating thereto;
- the uses according to Claim No. 16 in the preceding restriction in so far as they relate to (i) hydroformylation, hydrocyanation and carbonylation, and (ii) the catalysts contain a metal according to Claim No. 9.

The applicant is reminded that claims or parts of claims relating to inventions in respect of which no search report has been established need not be the subject of an international preliminary examination (PCT Rule 66.1(e)). The EPO, in its capacity as the authority entrusted with the internal preliminary examination, does not as a general rule conduct a preliminary examination of subject matter for which no search report is available. This also applies to the case where the patent claims were amended after receipt of the international search report (PCT Article 19) or to the case where the applicant provides new patent claims pursuant to the procedure mentioned in PCT Chapter II.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

Inte. .onal .cation No

PCT/EP 01/01422

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 5817848	A	06-10-1998	BE 1008343 A AU 2375395 A CA 2189569 A CN 1151745 A EP 0758338 A JP 9512817 T WO 9530680 A	02-04-1996 29-11-1995 16-11-1995 11-06-1997 19-02-1997 22-12-1997 16-11-1995
DE 19652350	A	18-06-1998	WO 9827101 A EP 0946573 A	25-06-1998 06-10-1999
WO 9839345	A	11-09-1998	FR 2760457 A AU 6838498 A EP 0968220 A	11-09-1998 22-09-1998 05-01-2000
WO 9830569	A	16-07-1998	AU 5907898 A EP 1021451 A US 5936127 A	03-08-1998 26-07-2000 10-08-1999
GB 1254063	A	17-11-1971	BE 728951 A CA 966497 A DE 1909620 A FR 2002763 A NL 6902960 A,C	26-08-1969 22-04-1975 18-09-1969 31-10-1969 01-09-1969

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

ationales Aktenzeichen
PCT/EP 01/01422

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES		
IPK 7	B01J31/18 C07C13/68 C07C51/14	B01J31/22 C07C2/50
B01J31/24	C07B37/12	C07C13/44 C07C45/50
C07C13/64	C07C253/10	
Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK		
B. RECHERCHIERTE GEBIETE		
Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)		
IPK 7	B01J	C07C C07F C07B
Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen		
Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)		
EPO-Internal, WPI Data, CHEM ABS Data		
C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	US 5 817 848 A (DE VRIES JOHANNES G ET AL) 6. Oktober 1998 (1998-10-06) Spalte 4, Zeile 55 -Spalte 8, Zeile 7; Ansprüche; Beispiele --- -/--	1-16
<input checked="" type="checkbox"/> Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen <input checked="" type="checkbox"/> Siehe Anhang Patentfamilie		
* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen : *A* Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist *E* älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist *L* Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt) *O* Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht *P* Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist *T* Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist *X* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden *Y* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist *Z* Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist		
Datum des Abschlusses der internationalen Recherche		Absenddatum des internationalen Recherchenberichts
28. Juni 2001		12/07/2001
Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl Fax: (+31-70) 340-3016		Bevollmächtigter Bediensteter Goebel, M

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	<p>DATABASE CHEMABS 'Online! CHEMICAL ABSTRACTS SERVICE, COLUMBUS, OHIO, US; FU, TAI Y. ET AL: "The synthesis of anthraphos, a conformationally rigid, C2-symmetric diphosphine and the x-ray crystal structure of 'Rh(COD)(anthraphos)!BF4" retrieved from STN Database accession no. 122:265491 XP002170785 Strukturformel Zusammenfassung & TETRAHEDRON LETT. (1994), 35(41), 7593-6</p>	1-11,16
A	<p>DE 196 52 350 A (STUDIENGESELLSCHAFT KOHLE MBH) 18. Juni 1998 (1998-06-18) in der Anmeldung erwähnt das ganze Dokument</p>	1,9, 12-16
A	<p>HILLEBRAND S ET AL: "4,5-Bis(diphenylphosphino)acridine: A New Type of Tridentate Phosphorus-Nitrogen-Phosphorus Ligands" TETRAHEDRON LETTERS,NL,ELSEVIER SCIENCE PUBLISHERS, AMSTERDAM, Bd. 39, Nr. 8, 19. Februar 1998 (1998-02-19), Seiten 813-816, XP004106806 ISSN: 0040-4039 das ganze Dokument</p>	1,9,16
A	<p>WO 98 39345 A (MATHEY FRANCOIS ;ROBIN FREDERIC (FR); SPAGNOL MICHEL (FR); MERCIER) 11. September 1998 (1998-09-11) Ansprüche 1,13,17,54,55,64-73; Beispiele</p>	1,3-5, 8-11
A	<p>WO 98 30569 A (PENN STATE RES FOUND) 16. Juli 1998 (1998-07-16) Ansprüche</p>	1,9,16
A	<p>GB 1 254 063 A (SHELL INT RES MIJ NV) 17. November 1971 (1971-11-17) das ganze Dokument</p>	12

WEITERE ANGABEN

PCT/ISA/ 210

Fortsetzung von Feld I.2

Die geltenden Patentansprüche 1-3, 6 und 9-16 beziehen sich auf eine unverhältnismäßig große Zahl möglicher Verbindungen, Verfahren (vgl. Brücke "X" in Anspruch 1) und Verwendungen (vgl. "Hydrierung", "Olefinoligomerisierung und -polymerisierung", "Metathese" in Anspruch 16 und die fehlende Spezifikation des Zentralmetalls der zu verwendenden Katalysatoren), von denen sich nur ein kleiner Anteil im Sinne von Art. 6 PCT auf die Beschreibung stützen und/oder als im Sinne von Art. 5 PCT in der Patentanmeldung offenbart gelten kann. Im vorliegenden Fall fehlt den Patentansprüchen die entsprechende Stütze und fehlt der Patentanmeldung die nötige Offenbarung in einem solchen Maße, daß eine sinnvolle Recherche über den gesamten erstrebten Schutzbereich unmöglich erscheint. Ferner ist die Definition der erfindungswesentlichen Brücke X in Anspruch 1 (und folglich in den sich darauf beziehenden Ansprüchen 2, 3, 6 und 9-16) bis auf die (selbstverständliche) Einschränkung, dass sie "zweiwertig" ist, komplett offen und somit unklar bzgl. ihrer Grenzen (Art. 6 PCT). Daher wurde die Recherche auf die Teile der Patentansprüche gerichtet, welche im o.a. Sinne als gestützt und offenbart erscheinen, nämlich die Teile betreffend:

- die Verbindungen nach Anspruch 1, in denen X= O, S, NRa (wie bereits definiert) oder eine C1-C10 Alkylenbrücke wie in Anspruch 4 definiert, sowie entsprechend die sich darauf beziehenden Verbindungen, Verfahren und Verwendungen der Ansprüche 2, 3, 6 und 9-16;
- die Verwendungen nach Anspruch 16 in der vorangehenden Einschränkung, soweit sie sich (i) auf Hydroformylierung, Hydrocyanierung und Carbonylierung beziehen und (ii) die Katalysatoren ein Metall gemäss Anspruch 9 enthalten.

Der Anmelder wird darauf hingewiesen, daß Patentansprüche, oder Teile von Patentansprüchen, auf Erfindungen, für die kein internationaler Recherchenbericht erstellt wurde, normalerweise nicht Gegenstand einer internationalen vorläufigen Prüfung sein können (Regel 66.1(e) PCT). In seiner Eigenschaft als mit der internationalen vorläufigen Prüfung beauftragte Behörde wird das EPA also in der Regel keine vorläufige Prüfung für Gegenstände durchführen, zu denen keine Recherche vorliegt. Dies gilt auch für den Fall, daß die Patentansprüche nach Erhalt des internationalen Recherchenberichtes geändert wurden (Art. 19 PCT), oder für den Fall, daß der Anmelder im Zuge des Verfahrens gemäß Kapitel II PCT neue Patentansprüche vorlegt.

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur Patentfamilie gehören

Int. Klass. Zeichen

PCT/EP 01/01422

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
US 5817848 A	06-10-1998	BE 1008343 A AU 2375395 A CA 2189569 A CN 1151745 A EP 0758338 A JP 9512817 T WO 9530680 A	02-04-1996 29-11-1995 16-11-1995 11-06-1997 19-02-1997 22-12-1997 16-11-1995
DE 19652350 A	18-06-1998	WO 9827101 A EP 0946573 A	25-06-1998 06-10-1999
WO 9839345 A	11-09-1998	FR 2760457 A AU 6838498 A EP 0968220 A	11-09-1998 22-09-1998 05-01-2000
WO 9830569 A	16-07-1998	AU 5907898 A EP 1021451 A US 5936127 A	03-08-1998 26-07-2000 10-08-1999
GB 1254063 A	17-11-1971	BE 728951 A CA 966497 A DE 1909620 A FR 2002763 A NL 6902960 A,C	26-08-1969 22-04-1975 18-09-1969 31-10-1969 01-09-1969

THIS PAGE BLANK (USPTO)

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

☒ **BLACK BORDERS**

☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**

☒ **FADED TEXT OR DRAWING**

☒ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**

☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**

☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**

☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**

☐ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**

☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**

☐ **OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.

THIS PAGE BLANK (USPTO)